BIOLOGICAL LIBRARY
RECEIVED
JAN 11 1915
UNIV. OF ILLINOIS LIBRARY

No. 1 u. 2.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

BEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER

NEUE FOLGE. BAND 93.

ERSTES UND ZWEITES HEFT.

Inhalt.

Seite

K. Elbs und H. Lereh: Über Dehydrodivanillin 1

Arno Müller: Carvonstudien 10

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch: Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern. I. 25

Experimentelles:

Diphenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern. Bearbeitet mit Wilh. Cornelius 32

Benzoylhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester. Bearbeitet mit Martin Starke 49

Über Alkylidenhydrazone von gemischten Dithiokohlensäureestern. Bearbeitet mit Martin Starke . . . 59

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Georg Westphal

Celle (Hannover)

Mechanisches Institut

(gegründet 1860)

Wagen und Gewichte

für

wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen

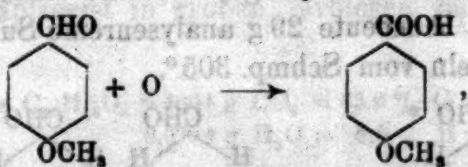
Über Dehydrodivanillin;

von

K. Elbs und H. Lerch.

Unmittelbare Hydroxylierung des Benzolkerns durch Oxydation mittels überschwefelsaurer Salze hatte schon 1893 der eine von uns nachgewiesen[1]) mit der Überführung von o-Nitrophenol in Nitrohydrochinon, und auf die analoge Darstellung von Hydrochinonderivaten aus Phenolen mit unbesetzter p-Stellung, sowie von Brenzkatechin aus Phenolen mit besetzter p-Stellung sind bald darauf einige Patente entnommen worden.[2]) Über das Verhalten von Oxyaldehyden und ihren Abkömmlingen gegen Persulfate liegen bisher nur die Angaben von Neubauer und Flatow vor[3]), die in analoger Weise aus Salicylaldehyd, $HO^{(2)}.C_6H_4.CHO^{(1)}$, Gentisinaldehyd, $(HO)_2^{(2,5)}C_6H_3.CHO^{(1)}$, erhalten haben. Wir berichten deshalb über einige Versuche in dieser Richtung mit Anisaldehyd, Vanillin und Piperonal, bei denen keine Hydroxylierung des Benzolkerns erfolgt. Aus Anisaldehyd entsteht einfach Anissäure, ohne daß aromatisch gebundener Wasserstoff angegriffen wird. Bei Vanillin und Piperonal tritt zwar Oxydation im Benzolkern ein, aber nicht unter Hydroxylierung, sondern unter Verknüpfung zum Diphenylkern.

Die Oxydation von Anisaldehyd mit Persulfat zu Anissäure,



verläuft nahezu quantitativ, wenn man 10 g Aldehyd in 3 Liter

[1]) K. Elbs, dies. Journ. [2] 48, 193 (1893).

[2]) Schering, D.R.P. Nr. 81068 (1894); 81297 (1895); 81298 (1895).

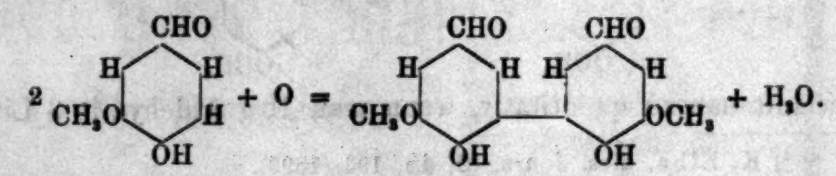
[3]) O. Neubauer u. L. Flatow, Chem. Centr. 1907, II, S. 901.

Wasser auf dem Wasserbade löst, 40 g Natriumpersulfat zugibt, 3 Stunden lang weiter erwärmt und dann in bekannter Weise die Anissäure rein gewinnt.

Die Oxydation des Vanillins durch Persulfate zeigt zunächst die auffällige Erscheinung, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Ausbeute wesentlich von der Art des überschwefelsauren Salzes abhängt. Das Na-Salz gibt eine fast quantitative Ausbeute an Dihydrodivanillin, das K-Salz 60 bis 70%, das NH_4-Salz nur 50% der berechneten Menge. An der sehr verschiedenen Löslichkeit der drei genannten Persulfate kann dieser Unterschied nicht liegen, da er auch dann bleibt, wenn man so viel Wasser verwendet, daß selbst das am schwersten lösliche Kaliumpersulfat völlig in Lösung ist.

Das von dem Entdecker des Dehydrodivanillins, Tiemann[1]), angewandte Oxydationsmittel Eisenchlorid liefert den Stoff in mäßiger Ausbeute, aber sehr rein, Natriumpersulfat dagegen in fast quantitativer, jedoch verunreinigt durch eine geringe, nur schwer zu entfernende Beimengung; dieser Übelstand fällt weg, wenn man eine kleine Menge Eisensulfat — Ferro- oder Ferrisalz — als O-Überträger zusetzt. Unreines Dehydrodivanillin reinigt man am besten durch Aufnahme von 1 Teil desselben in einer heißen Lösung von 2 Teilen krystallsiertem Barythydrat in 400 Teilen Wasser, Filtration und sofortige Fällung des heißen Filtrates durch Salzsäure.

Darstellung von Dehydrodivanillin. Man löst auf dem Wasserbade 30 g Vanillin in 2 Liter Wasser und gibt unter lebhaftem Umrühren erst 1 g Eisenvitrivol und dann 25 g technisches Natriumpersulfat zu; nach 30 Minuten saugt man den zu einem dicken Brei erstarrten Kolbeninhalt ab, löst den mit Wasser gedeckten Niederschlag in der eben zureichenden Menge verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Salzsäure und saugt ab. Ausbeute 29 g analysenreine Substanz in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 305°.



[1]) F. Tiemann, Ber. 18, 3493 (1885).

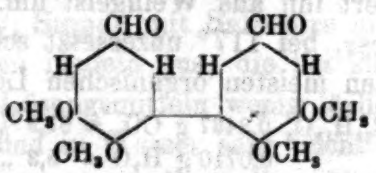
Die Stellung der Diphenylbindung im Dehydrodivanillin war bisher noch nicht festgestellt; die Untersuchung der Nitroderivate gestattet, wie später gezeigt wird, den Schluß, daß bei der Oxydation des Vanillins H in 0-Stellung zum OH weggenommen wird, wie es schon nach den Orientierungsregeln zu erwarten war; es kommt somit dem Dehydrodivanillin die obige Strukturformel zu.

In den meisten Lösungsmitteln ist die Substanz fast unlöslich, schwer löslich in siedendem Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, leicht löslich in siedendem α-Bromnaphtalin, Naphtalin und Phenanthren; aus diesen hochsiedenden Stoffen krystallisiert sie in langen, gut ausgebildeten Nadeln.

Aus 0,1453 g $C_{16}H_{14}O_6$ 0,3378 g CO_2 = 63,5 % C (−0,1).
0,0595 g H_2O = 4,6 „ H (±0,0).

Na-, K- und NH_4-Salz des Dehydrodivanillins bilden in Wasser leicht lösliche farblose Nadeln; die wäßrigen Lösungen sind erheblich hydrolytisch gespalten und das NH_4-Salz scheidet schon bei kurzem Kochen unter Entweichen von Ammoniak reichlich freien Phenolaldehyd ab.

Dehydrodivanillindimethyläther,



von Tiemann[1]) durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Na-Salz des Dehydrodivanillins erhalten, scheidet sich beim Schütteln einer schwach erwärmten alkalischen Lösung von Dehydrodivanillin mit Dimethylsulfat fast quantitativ aus; leicht löslich in heißem Holzgeist, Weingeist und Äther; krystallisiert aus Holzgeist in großen, farblosen, bei 136° schmelzenden Nadeln.

Aus 0,1680 g $C_{18}H_{18}O_6$ 0,4004 g CO_2 = 65,0 % C (−0,5).
0,0794 g H_2O = 5,3 „ H (+0,1).

Durch kurzes Kochen einer mit Eisessig angesäuerten alkoholischen Lösung des Dimethyläthers (1 Mol.) mit Phenyl-

[1]) F. Tiemann, Ber. 18, 3493 (1885).

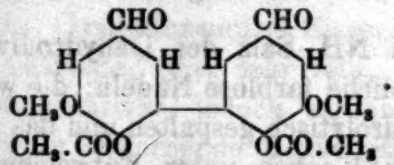
hydrazin (2 Mol.) entsteht das Diphenylhydrazon des Dehydrodivanillindimethyläthers,

$$C_6H_5NHN{=}CH \quad CH{=}NNHC_6H_5$$
$$(CH_3O)_2C_6H_2{-}{-}C_6H_2(OCH_3)_2 \;;$$

beim Erkalten scheidet es sich rasch aus in hellgelben, bei 234° schmelzenden Nadeln, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind.

Aus 0,1744 g $C_{28}H_{30}N_4O_4$ 0,4479 g CO_2 = 70,0 % C (+0,2).
0,0806 g H_2O = 5,1 „ H (−0,3).

Übergießt man 30 g reines, scharf getrocknetes Dehydrodivanillin mit 50 g Essigsäureanhydrid und erhitzt im Ölbade etwa ½ Stunde lang, bis sich alles gelöst hat, so entsteht in guter Ausbeute Diacetyldehydrodivanillin,



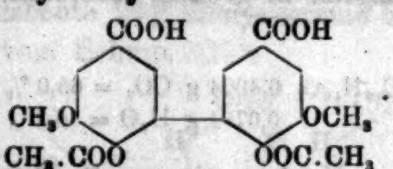
Man gießt die dickflüssige Masse in Eiswasser, läßt einen Tag lang stehen, filtriert den gelblichen, flockigen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Weingeist um.

Große, farblose, bei 117° unzersetzt schmelzende Nadeln, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Aus 0,1514 g $C_{20}H_{18}O_8$ 0,3437 g CO_2 = 61,9 % C (−0,3).
0,0710 g H_2O = 5,2 „ H (+0,5).

Wasser verseift die Acetylverbindung kaum, verdünnte Natronlauge in der Kälte langsam, in der Hitze schnell. Das Phenylhydrazon ist in Alkohol leicht löslich und schlecht zu reinigen.

Diacetyldehydrodivanillin wird durch Kaliumpermanganat oxydiert zu Diacetyldehydrovanillinsäure,

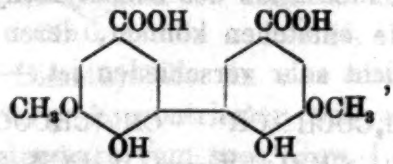


Man löst 10 g Acetylverbindung in 30 ccm Aceton, das über Permanganat destilliert ist und fügt 7 g Kaliumpermanganat (berechnet 6,4 g) in 300 ccm Aceton gelöst zu, erwärmt bis

zum Verschwinden der roten Färbung und saugt nach dem Erkalten den Niederschlag ab, der neben Braunstein die neue Säure enthält. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Natriumbisulfit bringt man den Braunstein in Lösung und krystallisiert den gelblichen Rückstand aus Alkohol um. Die Diacetyldehydrodivanillinsäure bildet farblose, bei 140° unzersetzt schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Sodalösung, kaum in Wasser und schwer in den meisten sonstigen Lösungsmitteln.

Aus 0,1518 g $C_{20}H_{18}O_{10}$ 0,3205 g CO_2 = 57,5 % C (+0,1).
0,0706 g H_2O = 5,2 „ H (+0,8).

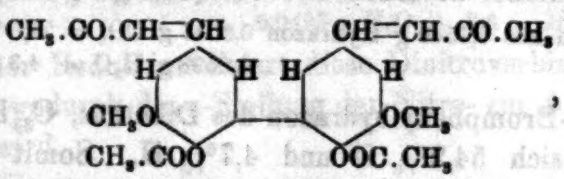
Dehydrodivanillinsäure,



läßt sich, wie Tiemann[1]) gefunden hat, nicht darstellen durch direkte Oxydation von Dehydrodivanillin; durch Verseifung ihrer oben beschriebenen Acetylverbindung ist sie aber leicht zu erhalten; man erwärmt diese mit verdünnter Natronlauge und säuert nach 1/4 Stunde mit Salzsäure an. Die Säure fällt in feinen, farblosen Nadeln aus, die bei 295° schmelzen und in allen üblichen Lösungsmitteln wenig löslich sind. Na-, K-, Ca- und Ba-Salz sind in Wasser sehr leicht löslich und werden durch Alkoholzusatz als gallertartige Niederschläge ausgeschieden.

Bei der Oxydation des Diacetyldehydrodivanillins tritt stets durch Kondensation mit dem als Lösungsmittel benutzten Aceton als Nebenprodukt das

Diacetyldehydrodivanillin-di-akrylsäuremethylketon (Diacetonyldiacetyldehydrodivanillin),



auf, das zum Hauptprodukt werden kann, wenn man keinen

[1]) F. Tiemann, Ber. 18, 3496 (1885).

Überschuß an Permanganat anwendet. Es bleibt im abfiltriertem Aceton gelöst und wird daraus durch Wasserzusatz ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es kleine, farblose, bei 246° schmelzende Krystalle.

Aus 0,1577 g $C_{26}H_{26}O_8$ 0,3891 g CO_2 = 67,3 % C (+0,3).
0,0839 g H_2O = 5,9 „ H (+0,3).

In kalter, verdünnter Natronlauge ist das Diketon unlösich, geht aber beim Erwärmen unter Verseifung in Lösung; aus der alkalischen Flüssigkeit fällt Salzsäure einen gelblichen, in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslichen Niederschlag, der bei 350° noch nicht schmilzt.

Da durch Kondensation des Diacetyldehydrodivanillins mit Aceton drei Stoffe entstehen können, deren prozentische Zusammensetzung nicht sehr verschieden ist —

1. $CH_3COCH{=}CH$ $CH{=}CHCOCH_3$
$CH_3O.C_6H_2$—$C_6H_2.OCH_3$,
$CH_3.COO$ $OOC.CH_3$

2. $CH_3COCH{=}CH$ CHO
$CH_3O.C_6H_2$—$C_6H_2.OCH_3$,
$CH_3.COO$ $OOC.CH_3$

3. $CH{=}CHCOCH{=}CH$
$CH_3O.C_6H_2$———C_6H_2 ,
$CH_3.COO$ $OOC.CH_3$

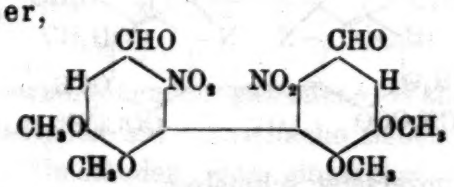
so erscheint das Ergebnis der Analyse nicht entscheidend und es wurde deshalb das p-Bromphenylhydrazon des Acetons dargestellt durch kurzes Kochen von 1 Mol. desselben mit 2 Mol. Bromphenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Der beim Erkalten abgeschiedene gelbe, krystalline Niederschlag des Hydrazons ist in den üblichen Lösungsmitteln fast unlöslich und schmilzt zwischen 226° und 227°.

Erhalten aus 0,1540 g Hydrazon 0,3047 g CO_2 = 54,0 % C.
0,0598 g H_2O = 4,3 „ H.

Für das Di-Bromphenylhydrazon des Diketons, $C_{38}H_{36}N_4Br_2O_6$, berechnen sich 54,2% C und 4,7% H. Somit haben sich 2 Mol. Aceton kondensiert mit 1 Mol. Diacetyldehydrodivanillin zu dem oben beschriebenen Diacetonyldiacetyldehydrodivanillin.

Die Nitrierung des Dehydrodivanillins bietet Schwierigkeiten; einheitliche Produkte sind nicht gewonnen worden. Auch die Nitrierung des Dimethyläthers und der Diacetylverbindung erfordert das Einhalten bestimmter Versuchsbedingungen und liefert nur mäßige Ausbeuten an einheitlichen Stoffen, vor allem, weil anscheinend Ortsisomere, die leicht löslich und schwer zu reinigen sind, in beträchtlicher Menge in den Mutterlaugen bleiben.

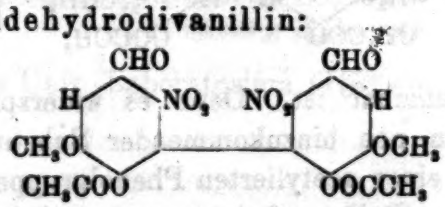
Behufs Darstellung von Dinitrodehydrodivanillindimethyläther,



[1]),

trägt man 10 g Dimethyläther in eine auf $-10°$ abgekühlte Mischung von 60 g konzentrierter Schwefelsäure und 60 g rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 langsam ein und gießt nach erfolgter Lösung auf Eis. Der abgesaugte Niederschlag liefert beim Umkrystallisieren aus Alkohol 3—4 g einheitlichen Dinitroäther. Farblose Nadeln, die bei 242° schmelzen, gegen 245° sich zersetzen und in Alkohol wie in Äther sich leicht lösen.

Nitriert man das Diacetyldehydrodivanillin in genau der gleichen Weise wie den Dimethyläther, so erhält man in etwas besserer Ausbeute — 5 g aus 10 g Ausgangsstoff — das Dinitrodiacetyldehydrodivanillin:



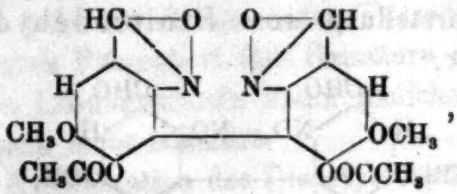
Farblose Nadeln, die bei 90° unter Zersetzung schmelzen.

Aus 0,1522 g $C_{20}H_{16}N_2O_{12}$ 0,2819 g CO_2 = 50,5 % C (+0,1).
0,0495 g H_2O = 3,6 „ H (+0,2).

Bei der Reduktion liefert diese Dinitroverbindung ein Dianthranil, wodurch die o-Stellung der Nitro- zur Aldehydgruppe bewiesen wird.

[1]) Die Stellung der Nitrogruppen in dieser Formel ist nicht direkt nachgewiesen, sondern nur aus Analogie mit dem unten beschriebenen Dinitrodiacetyldehydrodivanillin erschlossen.

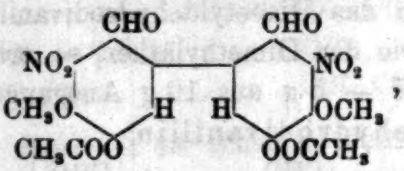
Man erwärmt 5 g Dinitrodiacetyldehydrodivanillin, in Eisessig gelöst, mit 5 g Zinn und erhält durch Verdünnen der vom Zinnrückstand abgegossenen Flüssigkeit mit Wasser einen weißen Niederschlag. Dieser löst sich feucht nur schwierig, nach dem Trocknen über Schwefelsäure aber ziemlich leicht in Alkohol und liefert beim Abdunsten des Lösungsmittels große farblose Krystallblätter von Diacetyldimethoxydehydrodianthranil,



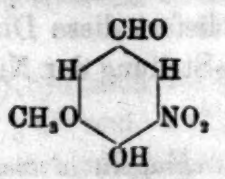
welche bei 211° unzersetzt schmelzen.

Aus 0,1515 g $C_{20}H_{16}N_2O_8$ 0,3273 g CO_2 = 58,8 % C (+0,1).
0,0601 g H_2O = 4,1 „ H (+0,2).

Nachdem durch die Bildung eines Dianthranils die o-Stellung der Nitrogruppen zu den Aldehydgruppen bewiesen ist, sind auch die Stellen der Diphenylbindung festgelegt. Denn außer der angenommenen Formel für das Dinitrodiacetyldehydrodivanillin bleibt nur noch die folgende übrig:



die aber unannehmbar ist. Denn es widerspricht aller Erfahrung, daß ein neu hinzukommender Substituent, hier die Nitrogruppe, zu einer acetylierten Phenolgruppe in m-Stellung tritt, wenn eine o-Stellung frei ist, und zugleich in o-Stellung zu einer Aldehydgruppe, wenn eine m-Stellung dazu verfügbar ist. Damit steht im Einklang, daß das m-Nitrovanillin

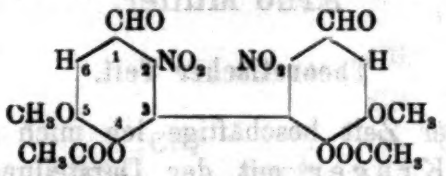


[1]),

[1]) W. Vogel, Chem. Centr. 1899, II, S. 762.

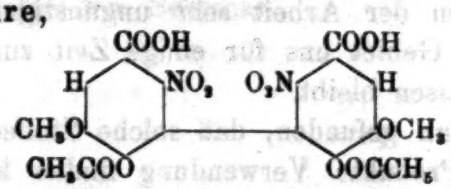
mit Persulfat kein Dinitrodehydrodivanillin liefert; es ist eben hier die für die Diphenylbindung in Betracht kommende Stelle durch die Nitrogruppe besetzt.

Für diese Schlußfolgerungen ist es gleichgültig, daß ein direkter Nachweis dafür fehlt, ob die zur Aldehydgruppe o-ständige Nitrogruppe in 2- oder 6-Stellung lagert:



Die im vorhergehenden getroffene Wahl der Stellung 2 gründet sich lediglich auf die vielfache Beobachtung, daß unter sonst gleichen Umständen eine eingeführte Nitrogruppe die p-Stellung zum Methoxyl bevorzugt.

Wenn man in der früher beschriebenen Weise die Diacetyldehydrodivanillinsäure nitriert, so erhält man durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, bei 270° unter Zersetzung schmelzende Nadeln von Dinitrodiacetyldehydrodivanillinsäure,



Aus 0,1530 g $C_{20}H_{16}O_{14}N_2$ 0,2677 g CO_2 = 47,7 % C (+0,4).
0,0603 g H_2O = 4,3 „ H (+0,8).

Chemisches Univ.-Laboratorium Gießen, Dezember 1915.

Carvonstudien;

von

Arno Müller.

Theoretischer Teil.

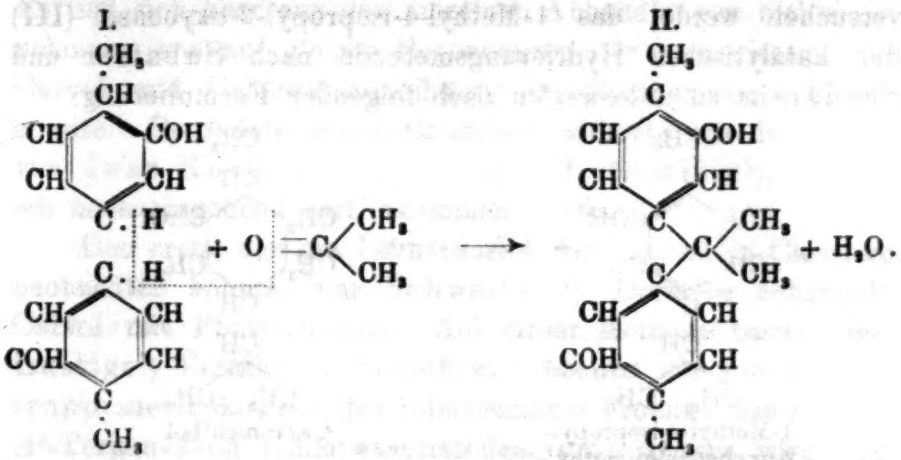
Seit längerer Zeit beschäftige ich mich gemeinsam mit Herrn Dr. W. Krüger mit der Darstellung von Verbindungen, die durch Kondensationen von Phenolen mit Ketonen der aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Reihe entstehen. Wir verfolgen in erster Linie den Zweck, Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Kondensationsfähigkeit mit Ketonen in der Reihe der einfachen und substituierten Phenole aufzudecken.

Da diese Forschungen längere Zeit in Anspruch nehmen werden und die gegenwärtigen Verhältnisse für ein schnelles Vorwärtsschreiten der Arbeit sehr ungünstig stehen, bitten wir, daß dieses Gebiet uns für einige Zeit zur weiteren Bearbeitung überlassen bleibt.

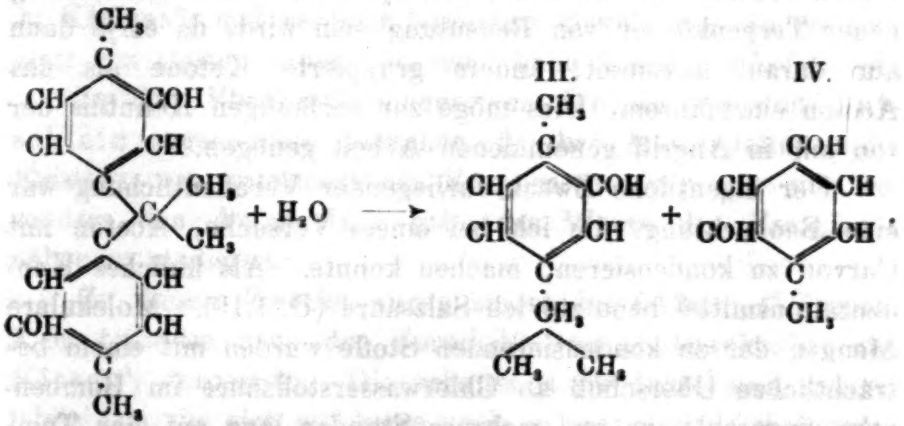
Ich habe nun gefunden, daß solche Stoffe für Synthesen mannigfaltiger Produkte Verwendung finden können. Doch möge hier zur näheren Orientierung schon bemerkt werden, daß der Einfluß der Alkylgruppen im Ringsystem ein sehr bedeutender ist und die Kondensationsfähigkeit zwischen solchen Komponenten sehr herabgesetzt wird, daher die Ausbeuten an Material viel zu wünschen übrig lassen. Wir bemühen uns aber, durch geeignete Methoden diese Schwierigkeiten, soweit es die Gesetzmäßigkeiten zulassen, nach Möglichkeit aufzuheben. Doch darüber sei auf später verwiesen.

Auf solche theoretische Spekulationen fußend, gedenke ich aus den erhaltenen Kondensationskörpern Verbindungen aufzubauen, die ihrer Natur nach zu den Terpenkörpern gehören. Mit dieser Aufgabe habe ich begonnen und hoffe entsprechend dem Gedankengange meiner Spekulationen die gewünschten Stoffe zu erhalten. Die Art des Verfahrens möge an folgendem Beispiel erklärt werden.

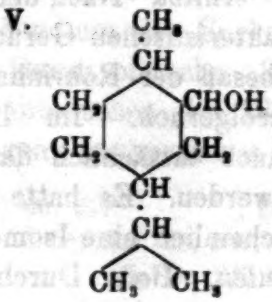
Zu einer neuen Synthese des Carvomenthols bevorzuge ich als Ausgangssubstanz das o-Kresol (I), welches mit Aceton kondensiert wird. Es wird nach der Gleichung das Bis-1-methyl-2-oxybenzol-dimethylmethan-4,4 (II) erhalten werden:



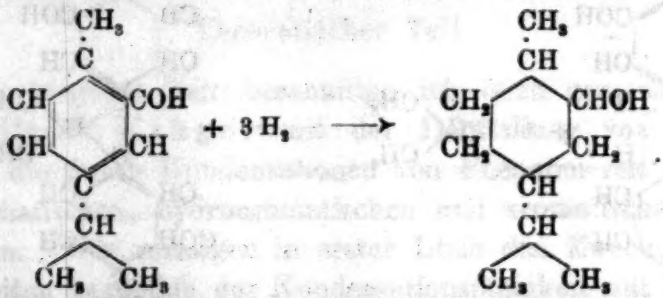
Dieses Bis-1-methyl-2-oxybenzol-dimethylmethan-4,4 (II) sollte sich durch ätzende Agentien in das 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) und 1-Methyl-2,4-oxybenzol (IV) spalten lassen, nach folgendem Schema:



Da das Carvomenthol (V)



sich von 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) nur durch das Fehlen der Kerndoppelbindungen $\Delta^{1,3,5}$ unterscheidet, welche beim Carvomenthol durch H-Atome gesättigt sind, gedenke ich zu letzterem Körper dadurch zu gelangen, daß ich versuchen werde, das 1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol (III) der katalytischen Hydrierungsmethode nach Sabatier und Senderens zu unterwerfen nach folgender Formulierung:



1-Methyl-4-isopropyl-2-oxybenzol-dimethylmethan-4,4 — Carvomenthol

Durch dieses Beispiel kann ich schon jetzt die Vermutung aufstellen, falls keine experimentellen Schwierigkeiten sich einstellen sollten, daß diese Art von Synthese bei der Darstellung neuer Terpenkörper von Bedeutung sein wird, da es ja dann nur darauf ankommt, anders gruppierte Ketone als das Aceton einzuführen. Dies möge zur vorläufigen Kenntnis der von mir in Angriff genommenen Arbeit genügen.

Der eigentliche Zweck vorliegender Veröffentlichung war eine Beobachtung, die ich bei einem Versuche, Aceton mit Carvon zu kondensieren, machen konnte. Als übliches Kondensationsmittel benutzte ich Salzsäure (D. 1,19). Molekulare Mengen der zu kondensierenden Stoffe wurden mit einem beträchtlichen Überschuß an Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr eingeschlossen und mehrere Stunden lang auf eine Temperatur von 120°—130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres konnte ich keinen charakteristischen Geruch von Carvon mehr wahrnehmen, dagegen besaß der Rohrinhalt den außerordentlich typischen Carvacrolgeruch. Im Laufe der weiteren Untersuchung konnte auch tatsächlich das neue Produkt als Carvacrol identifiziert werden. Es hatte also hier die Chlorwasserstoffsäure augenscheinlich eine Isomerisation des Carvols in Carvacrol hervorgerufen. Beim Durchsehen der Literatur

stellte sich nun heraus, daß solche Isomerisationen in der Carvonreihe mit Hilfe organischer und anorganischer Säuren vielfach von namhaften Forschern beobachtet worden sind und auch für die Darstellung des Carvacrols Anwendung fanden. Es ließ sich aber aus den einzelnen Abhandlungen nichts entnehmen, was auf gleiche Beobachtung der Isomerisation von Carvol und Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr schließen konnte. Besondere Aufmerksamkeit widmete ich der Arbeit von Iwan Kondakow und Eugen Lutschinin[1]), auf die ich noch eingehend zurückkommen werde.

Der erste, der die Isomerisation von Carvol in Carvacrol beobachten konnte, war Schweizer.[2]) Derselbe behandelte Carvol mit Phosphorsäure. Auf dieser Methode basiert auch Lustigs[3]) Verfahren. Reychler[4]) benutzt ein von Varrentrapp zuerst dargestelltes intermediäres Produkt, das 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on (Chlorwasserstoffcarvon). Dieses wird nach seiner Patentvorschrift mit 2% wasserfreiem Zinkchlorid und $^1/_3$ vom Gewicht des Carvons mit Eisessig gemischt und so zersetzt. Zur weiteren Anwendung gelangt auch eine organische Säure, die Ameisensäure. Diese Methode stammt von A. Klages[5]) und verdient besonders Erwähnung, da sie sehr glatt von statten gehen und recht hohe Ausbeuten liefern soll.

In den Veröffentlichungen von Kondakow und Lutschinin sagen diese Forscher für ihre Isomerisationen die Existenz von intermediären Körpern voraus, was mir besonders den Anlaß dazu gab, das Wesen der Reaktionen näher zu studieren.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst das 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on teilweise nach der Vorschrift von Goldschmidt und Kisser[6]) dargestellt. Die erhaltenen Produkte sind äußerst labile Öle, die sich auf keine noch so vorsichtige Arbeitsweise weiter reinigen lassen. Diese Eigenschaft ist auch der Grund für das schwierige Studium der Spekulation von Kondakow und Lutschinin. Durch einfaches Erhitzen dieses 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on konnte schon die Bildung von Carvacrol in beträchtlichen Mengen nachgewiesen und durch besondere

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 257. [2]) Dies. Journ. [2] 24, 257.
[3]) Ber. 19, 12. [4]) Ber. 25, 208; D.R.P. Nr. 64426.
[5]) Ber. 32, 1519. [6]) Ber. 26, 488.

mechanische Anordnung die Ausbeute an Isomerisationsprodukt auf das Höchste gebracht werden, so daß sie den anderen Methoden der verschiedensten Forscher als gleichstehend zu erachten ist und für die Einfachheit des Verfahrens sehr empfohlen werden kann. Nach dem Reychlerschen Patent ist die Zugabe von Zinkchlorid und Eisessig vollständig überflüssig.

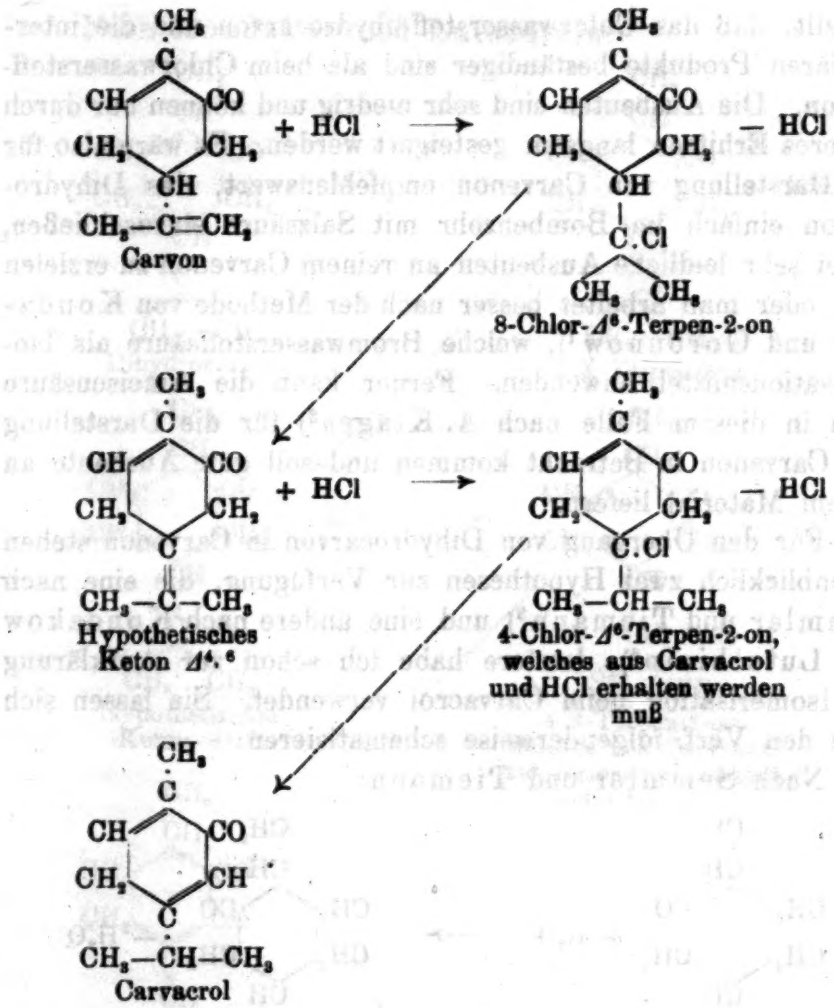
Durch diese Beobachtungen gewinnt die Kondakowsche Hypothese sehr an Stütze, obgleich sie nur für die Darstellung von Carvenon aus Dihydrocarvon angewendet worden ist, denn wie ich weiter unten mitteilen werde, gelten auch die gleichen Beobachtungen für die Darstellung von Carvenon aus Dihydrocarvon.

Von der Überzeugung ausgehend, daß sich solch intermediäre Produkte vielleicht durch ihre verschiedene spezifische Drehung verraten würden, konnte diese auch bestätigt werden. Es läßt sich vermuten, daß diese Körper einen bedeutend größeren Drehungswinkel besitzen müssen, als die ursprüngliche Ausgangssubstanz. Bei einer raschen Destillation wurde im Destillat und dem noch zur Hälfte zurückgebliebenen Rückstand eine Erhöhung der spezifischen Drehung festgestellt. Der Drehungswinkel dieser Körper mag sehr hoch liegen, wenn man bedenkt, daß das Endprodukt inaktiv ist und die spezifische Drehung des Destillates und Destillationsrückstandes stark vermindert wird. Ich könnte also im Sinne der Hypothese von Kondakow und Lutschinin folgende Formulierung (vgl. S. 15) des Isomerisationsvorganges aufstellen.

Den Versuch, das 4-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on aus Carvacrol und Chlorwasserstoffsäure zu erhalten, habe ich leider infolge Zeitmangels nicht weiter verfolgen können.

Das gleiche, was ich beim 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on beobachten konnte, versuchte ich nun ebenfalls auf das 8-Chlor-Terpan-2-on zu übertragen, welches zuerst von Kondakow und Gorbunow[1]) aus Dihydrocarvon und Chlorwasserstoffsäure erhalten wurde. Das von mir dargestellte Präparat zeigt eine übereinstimmende Dichte mit der Beobachtung Kondakows und Gorbunows, merkwürdigerweise zeigen aber die Drehungswinkel sehr große Abweichungen. Bei öfterem, wieder-

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 248.

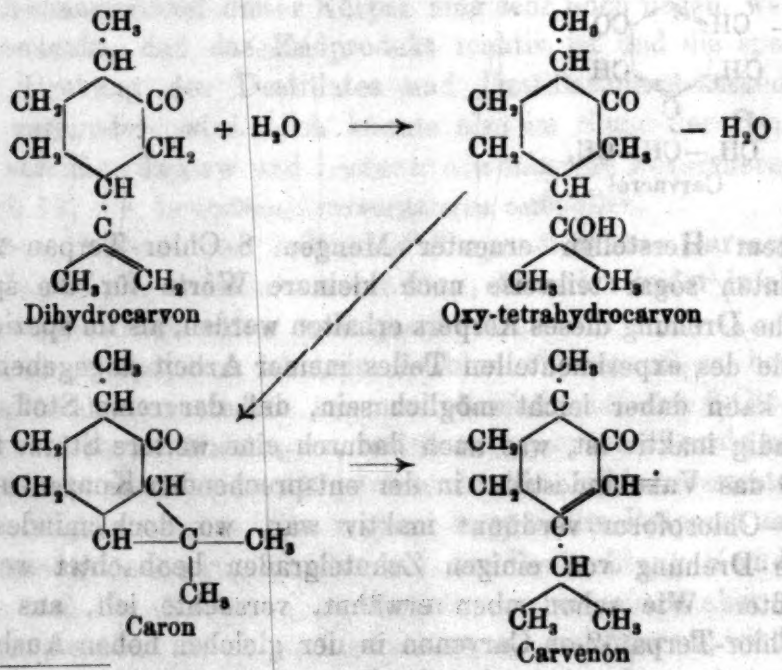


holtem Herstellen erneuter Mengen 8-Chlor-Terpan-2-on konnten sogar teilweise noch kleinere Werte für die spezifische Drehung dieses Körpers erhalten werden, als im speziellen Falle des experimentellen Teiles meiner Arbeit angegeben ist. Es kann daher leicht möglich sein, daß der reine Stoff vollständig inaktiv ist, was auch dadurch eine weitere Stütze fand, daß das Vakuumdestillat in der entsprechenden Konzentration mit Chloroform verdünnt inaktiv war, wo doch mindestens eine Drehung von einigen Zehntelgraden beobachtet werden mußte. Wie schon oben erwähnt, versuchte ich, aus dem 8-Chlor-Terpan-2-on Carvenon in der gleichen hohen Ausbeute zu erhalten, als wie es bei der Darstellung des Carvacrols aus 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on der Fall ist. Es hat sich aber heraus-

gestellt, daß das Chlorwasserstoffdihydrocarvon und die intermediären Produkte beständiger sind als beim Chlorwasserstoffcarvon. Die Ausbeuten sind sehr niedrig und können nur durch längeres Erhitzen langsam gesteigert werden. Es wäre also für die Darstellung von Carvenon empfehlenswert, das Dihydrocarvon einfach im Bombenrohr mit Salzsäure einzuschließen, wobei sehr leidliche Ausbeuten an reinem Carvenon zu erzielen sind, oder man arbeitet besser nach der Methode von Kondakow und Gorbunow[1]), welche Bromwasserstoffsäure als Isomerisationsmittel anwenden. Ferner kann die Ameisensäure auch in diesem Falle nach A. Klages[2]) für die Darstellung von Carvenon in Betracht kommen und soll gute Ausbeute an reinem Material liefern.

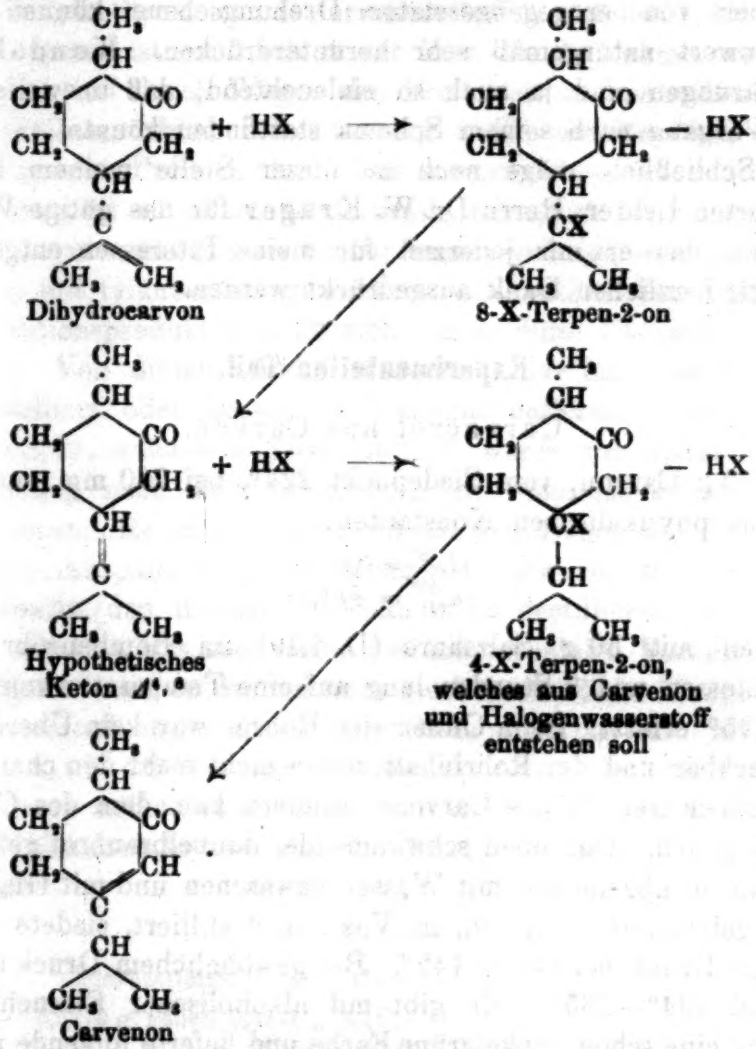
Für den Übergang von Dihydrocarvon in Carvenon stehen augenblicklich zwei Hypothesen zur Verfügung, die eine nach Semmler und Tiemann[3]) und eine andere nach Kondakow und Lutschinin[4]), letztere habe ich schon zur Aufklärung der Isomerisation beim Carvacrol verwendet. Sie lassen sich nach den Verf. folgenderweise schematisieren:

Nach Semmler und Tiemann:



[1]) Dies. Journ. [2] 56, 248. [2]) Ber. 32, 1516.
[3]) Ber. 31, 2898. [4]) Dies. Journ. [2] 60, 267.

Nach Kondakow und Lutschinin:



Nach meinen Beobachtungen kann ich mich der Erklärung von Semmler und Tiemann nicht anschließen, vielmehr spreche ich auch hier, wie beim Carvacrol, die Wahrscheinlichkeit der Auffassung von Kondakow und Lutschinin zu. Sollte nach Semmler und Tiemann als Zwischenprodukt Caron entstehen, so müßte sich dasselbe durch seinen enormen Drehungswinkel auch in geringen Mengen optisch sicher nachweisen lassen. In keinem Falle ist es mir aber gelungen, durch Anwendung verschiedener Zersetzungstemperaturen eine erhöhte spezifische Drehung aufzufinden, was auf einen Carongehalt schließen ließe. Selbstverständlich ist dieser Behauptung

immer mit Vorsicht zu begegnen, denn andere intermediäre Körper von entgegengesetzter Drehungsebene können den Caronwert naturgemäß sehr herunterdrücken. Kondakows Erklärungen sind ja auch so einleuchtend, daß unzweifelhaft der Vorgang nach seinem Schema stattfinden könnte.

Schließlich möge noch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. W. Krüger für das gütige Wohlwollen, das er mir jederzeit für meine Interessen entgegenbringt, herzlicher Dank ausgedrückt werden.

Experimenteller Teil.

Carvacrol aus Carvon.

30 g Carvon, vom Siedepunkt 224°, bei 760 mm und folgenden physikalischen Konstanten:

$$D^{18°} = 0{,}959,$$
$$[\alpha]_D^{20°} = +61{,}5°,$$

wurden mit 50 g Salzsäure (D. 1,19) im Bombenrohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf eine Temperatur von 120° bis 125° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Überdruck bemerkbar und der Rohrinhalt zeigte nicht mehr den charakteristischen Geruch des Carvons, sondern kam dem des Carvacrols gleich. Das oben schwimmende, dunbelbraunrot gefärbte Öl wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Das Öl, im Vakuum destilliert, siedete unter 70 mm Druck bei 143°—145°. Bei gewöhnlichem Druck siedet es bei 234°—235°. Es gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung eine schön dunkelgrüne Farbe und lieferte folgende physikalische Werte:

$$D^{21°} = 0{,}986,$$
$$[\alpha]_D^{20°} = \pm 0°.$$

Das vorliegende Produkt, durch Isomerisation mit Chlorwasserstoffsäure erhaltene Öl, stellt also vollkommen reines Carvacrol dar, welches in der Ausbeute von 87% erhalten wurde.

8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on aus Carvon.

Die Darstellung dieses Körpers geschah teilweise nach den Angaben von Heinrich Goldschmidt und Elias Kisser.[1])

[1]) Ber. 20, 487.

In 50 g Carvon wurde unter Eiskühlung 1 Stunde lang ein tüchtiger Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Am zweckmäßigsten ist es, nach dieser Zeit die Aufnahme von Chlorwasserstoff durch Wägen des Produktes zu kontrollieren; eine Gewichtszunahme von 13—14 g stellt ein für diese Zwecke geeignetes Produkt dar. Das schmutzigbraune, stark Chlorwasserstoff entwickelnde Öl wurde mit nicht zu viel Äther aufgenommen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Die ätherische Lösung des Additionsproduktes hellt sich durch diese Operationen etwas auf. Von dieser Lösung wird der Äther im Wasserbade abdestilliert oder besser im Vakuum entfernt. Das erhaltene Produkt, welches äußerst labil ist, wurde zur weiteren Untersuchung noch 24 Stunden lang im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Es siedete bei gewöhnlichem Druck bei 223°—230° unter Abspaltung großer Mengen Chlorwasserstoff. Es wurde versucht, den Körper im Vakuum zu destillieren, um ihn rein zu erhalten, was aber wegen des äußerst labilen Verhaltens nicht möglich war; es wurden auch hierbei erhebliche Mengen Chlorwasserstoff abgespalten. Der Siedepunkt lag bei 7 mm Druck bei 116°—120°. Das Rohprodukt, das also nach den bekannten Arbeitsweisen nicht rein zu erhalten ist, konnte daher nur annähernde physikalische Werte geben:

$$D^{20°} = 1{,}063,$$
$$[\alpha]_D^{18°} = +65{,}05°.$$

Chlorbestimmung nach Carius:

0,5210 g gaben 0,3974 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}ClO$:		Gefunden:
Cl	19,03	18,87 %.

Das Chlorwasserstoffcarvon ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Aceton, unlöslich in Wasser. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung in Caron übergeführt. Wird der Körper schnell destilliert, so tritt enorme Abspaltung von Chlorwasserstoff ein. Aus ca. 10 ccm Chlorwasserstoffcarvon wurden 5 ccm bei gewöhnlichem Druck abdestilliert, Destillat und die rückständige Flüssigkeitsmenge optisch untersucht.

Destillat:	Destillationsrückstand:
$[\alpha]_D^{20°} = +86{,}24°$	$[\alpha]_D^{20°} = +75{,}6°$.

Bei längerem Erhitzen des 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on wird dasselbe unter völliger Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Phenol Carvacrol umgelagert.

Phenylhydrazon des 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on, $C_{10}H_{15}.Cl{=}N.NH.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Derivates wurde das gleiche Verfahren angewendet, wie es bei der Darstellung des Phenylhydrazons vom Carvon üblich ist. 5 g der Verbindung wurden mit 5 g vorher frisch destilliertem Phenylhydrazin gemischt. Es trat beträchtliche Erwärmung ein, und nach kurzer Zeit ist das Reaktionsgemisch sehr dickflüssig geworden. Zur vollständigen Kondensation wird 24 Stunden lang auf Eis stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich ein fester, krystallinischer, gelb gefärbter Krystallkuchen gebildet, der zerdrückt und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen wird. Dieses Rohprodukt wurde nun 4—5 mal aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Das Hydrazon stellt weiße, kleine, flache Blättchen dar, die äußerst empfindlich gegen den Einfluß der Atmosphäre sind und sich schnell bräunen. Löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Äther und Chloroform. Die Verbindung bräunt sich bei 115°, sintert bei 131° und ist bei 134°—135° vollständig geschmolzen.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,2250 g gaben 0,1096 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}.Cl{=}N.NH.C_6H_5$:		Gefunden:
Cl	12,14	12,05 %.

Semicarbazon des 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on, $C_{10}H_{15}.Cl{=}N.NH.CO.NH_2$.

Für die Darstellung dieses Semicarbazons wurden 5 g der Verbindung mit 11 g einer Auflösung von 20 g salzsaurem Semicarbazid und 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser versetzt. Unter öfterem Umschütteln bleibt das Reaktionsgemisch auf Eis 24 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit wird der feste, etwas seifenartig beschaffene Krystallkuchen zerdrückt und mit Wasser gewaschen. Aus Methylalkohol 3—4 mal umkrystallisiert stellt das erhaltene Semicarbazon kleine, weiße Nadeln dar, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, wenig löslich in Aceton. $F_{750} = 157°—158°$ unter Bräunung.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,3421 g gaben 0,1889 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{15}.Cl{=}N.NH.CO.NH_2$:		Gefunden:
Cl	13,68	13,66 % .

Carvacrol aus 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on.

30 g Carvon wurden auf obige Weise völlig mit Chlorwasserstoff gesättigt und das entstandene Additionsprodukt im Olbad unter Rückfluß und ständiger Durchleitung von Luft 1—2 Stunden lang auf eine Temperatur von 210°—220° erhitzt. Nach dieser Zeit ist fast aller Chlorwasserstoff abgespalten und völlig entfernt. Das entstandene rotbraun gefärbte Rohcarvacrol wurde direkt zur weiteren Reinigung im Vakuum destilliert. Die Ausbeute nach dieser Versuchsanordnung betrug 98—99%. Das erhaltene Carvacrol ist völlig rein und zeigt dieselben physikalischen Eigenschaften wie das bei Carvon beschriebene.

Carvenon aus Dihydrocarvon.

Zur Verwendung gelangte ein Dihydrocarvon von folgenden Eigenschaften:

$$Kp._{760} = 221°—222°,$$
$$[\alpha]_D^{18°} = -19{,}05°,$$
$$D^{18°} = 0{,}929.$$

30 g dieser Verbindung wurden mit 50 ccm Chlorwasserstoffsäure (D. 1,19) im Bombenrohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf eine Temperatur von 120°—130° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wird das braunrot gefärbte Öl abgehoben, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Fraktion 143° bis 145° bei 70 mm wird gesondert aufgefangen. Bei gewöhnlichem Druck destilliert, siedet dieselbe bei 232°—233° und zeigt folgende Werte:

$$D^{18°} = 0{,}930,$$
$$[\alpha]_D^{20°} = \pm 0°.$$

Zur sicheren Identifizierung habe ich noch das Oxim vom Schmp. 91° dargestellt. Die Ausbeute an solchem Carvenon beträgt 75—81%, ist also relativ niedriger als die des Carvacrols aus Carvon.

8-Chlor-Terpan-2-on aus Dihydrocarvon.

In 30 g Dihydrocarvon wurde unter guter Eiskühlung $^1/_2$ Stunde lang trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 6—7 g eingetreten war. Das hellbraunrot gefärbte Additionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser bis zur Entfernung der sauren Reaktion ausgewaschen und mit Glaubersalz getrocknet. Die ätherische Lösung wird hierdurch bedeutend aufgehellt und erscheint gelb. Der Äther wurde im Wasserbade vorsichtig verjagt; es wurde auch hier wie beim Chlorwasserstoffcarvon die Abspaltung von Chlorwasserstoff bemerkbar, doch scheint der Körper stabiler zu sein, als der aus Chlorwasserstoff und Carvon erhaltene. Diese hellbraun gefärbte Verbindung blieb weitere 24 Stunden im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen. Ziemlich dickflüssiges Öl von carvonartigem Geruch. Löslich in den gebräuchlichsten organischen Solventien. Es siedete bei 760 mm unter beträchtlicher Abspaltung von Chlorwasserstoff, unter gewöhnlichem Druck bei 225°—228° und zeigte folgende physikalische Ermittelungen:

$$D^{20^\circ} = 1{,}026\,,$$
$$[\alpha]_D^{20^\circ} = -6{,}64\,.$$

Chlorbestimmung nach Carius:

0,5600 g gaben 0,4097 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{17}.O.Cl$:		Gefunden:
Cl	18,8	18,1 % .

Im Vakuum destilliert, siedet das Chlorwasserstoffdihydrocarvon unter 12 mm Druck bei 117°—118°. Das völlig farblose Destillat zeigte eine Dichte von $D^{19^\circ} = 1{,}042$ und eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -0{,}9^\circ$.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,4690 g gaben 0,3150 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{17}.O.Cl$:		Gefunden:
Cl	18,8	16,6 % .

Die Bemühung, das 8-Chlor-Terpan-2-on durch Vakuumdestillation zu reinigen, scheiterte auch hier an dem labilen Charakter dieser Verbindung. Mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, bildet sich das Tetrahydrocaron.

In gleicher Weise wie das Chlorwasserstoffcarvon wurde auch das Chlorwasserstoffdihydrocarvon im Kölbchen zur Hälfte der angewandten Flüssigkeitsmenge bei gewöhnlichem Druck abdestilliert. Die Bestimmung der spezifischen Drehung ermittelte folgende Werte:

Destillat:	Destillationsrückstand:
$[\alpha]_D^{20°} = -7{,}51°$	$[\alpha]_D^{20°} = -5{,}43°$.

Phenylhydrazon des 8-Chlor-Terpan-2-on, $C_{10}H_{17}.Cl{=}N.NH.C_6H_5$.

Für die Darstellung dieses Hydrazons kam dieselbe Arbeitsweise in Betracht, wie bei dem Hydrazon vom Chlorwasserstoffcarvon. 5 g der Verbindung wurden unter Kühlung mit 2,7 g vorher frisch destilliertem Phenylhydrazin versetzt und das nach kurzer Zeit dickflüssige Gemisch weitere 24 Stunden lang stehen gelassen. Das erstarrte Reaktionsprodukt, das übrigens von sehr schmieriger Beschaffenheit war, wurde zerdrückt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und aus Alkohol umgelöst. Es ist zu bemerken, daß das Hydrazon zum größten Teil meist zuerst als dickflüssiges Öl ausgeschieden wird, das erst nach längerem Stehen erstarrt. Weiße Schuppen, die äußerst empfindlich gegen atmosphärische Einflüsse sind, sie bräunen sich demzufolge äußerst schnell und werden bald plastisch. Das Hydrazon ist leicht löslich in den gebräuchlichsten organischen Flüssigkeiten. Der Schmelzpunkt wurde bei 39°—43° unter 745 mm Druck festgelegt. Ein Versuch, das Hydrazon im Vakuum zu destillieren, erwies sich als unausführbar, es trat spontan Zersetzung ein.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,4581 g gaben 0,2337 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{17}.Cl{=}N.NH.C_6H_5$:	Gefunden:
Cl 12,75	12,62 %.

Semicarbazon des 8-Chlor-Terpan-2-on, $C_{10}H_{17}.Cl{=}N.NH.CO.NH_2$.

5 g der Verbindung werden mit 11 g einer Auflösung von 20 g salzsaurem Semicarbazid und 20 g Kaliumacetat in 60 g Wasser versetzt. Durch einen beträchtlichen Zusatz von Methylalkohol wird die Kondensation sofort eingeleitet. Nach

3—4 Stunden ist die Reaktion als beendet anzusehen und der weiße krystallinische Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und behufs weiterer Reinigung mit Methylalkohol behandelt. Kleine weiße Nadeln, die unter 745 mm Druck bei 142° bis 143° glatt schmelzen. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,3555 g gaben 0,2069 g AgCl.

Ber. für $C_{10}H_{17}.Cl{=}N.NH.CO.NH_2$:		Gefunden:
Cl	14,45	14,40 % .

Carvenon aus 8-Chlor-Terpan-2-on.

Um gleich hohe Ausbeuten von Carvenon zu erzielen, wie es bei der Darstellung von Carvacrol aus Chlorwasserstoffcarvon der Fall ist, wurde in analoger Weise verfahren. Die Ausbeuten nach 1—2 stündigem Erhitzen sind jedoch gering, meist übersteigen sie nie 10—15%. Erst bei längerem Erhitzen können die Ausbeuten allmählich gesteigert werden, doch ist die erstere Arbeitsweise mittels Einschließen von Dihydrocarvon und Chlorwasserstoffsäure im Bombenrohr vorzuziehen.

Magdeburg, Chem. Laborat. von Dr. Willi Krüger.

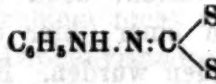
Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern. I;

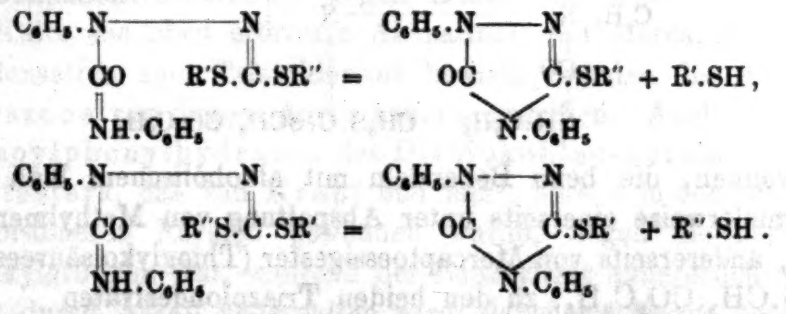
von

M. Busch.

Nachdem die Phenylhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester,



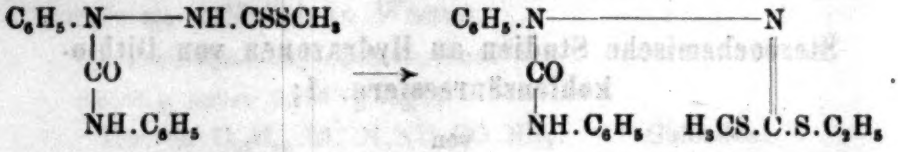
in zwei Formen aufgefunden worden waren[1]), gelang es mir vor einigen Jahren[2]), die Konfiguration jeder Form zu bestimmen und so experimentell den Nachweis zu erbringen, daß die Isomerie der Hydrazone gleich der der Oxime auf sterischer Grundlage ruht. Dieser Nachweis wurde dadurch ermöglicht, daß die Diphenylsemicarbazone der genannten Ester die Neigung besitzen, sich unter Abspaltung von Mercaptan zu Triazolonthioester zu kondensieren und zwar derart, daß bei der Ringbildung jedesmal der der Carbanilidogruppe zugewandte Mercaptanrest austritt, wie folgende Formeln veranschaulichen:



Die Versuche wurden seinerzeit an zwei Paaren von Isomeren, den Hydrazonen des Methyläthyl- und des Methyl-paranitrobenzylesters der Dithiokohlensäure, durchgeführt und es

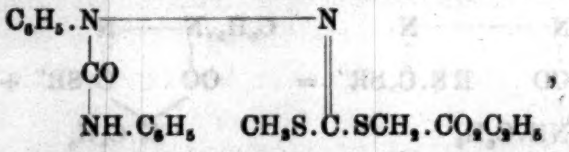
[1]) Ber. 34, 1119. [2]) Ber. 45, 78.

zeigte sich, daß bei dem Aufbau der Semicarbazone, d. h. der Alkylierung der Semicarbaziddithiocarbonsäureester das neu eingeführte Alkyl die Antistellung einnimmt, also z. B. bei der Äthylierung des Methylesters die folgende Konfiguration resultiert:

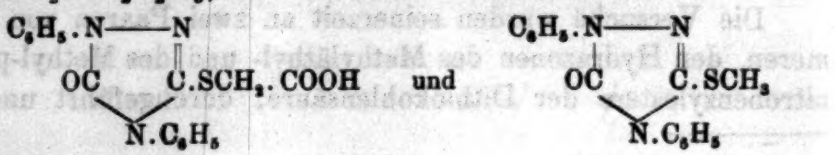


Herr Wilh. Cornelius (vgl. die folgende Abhandlung) hat nun zunächst einige weitere Semicarbazone der genannten Art studiert und festgestellt, daß bei ihnen im allgemeinen die gleichen Verhältnisse obwalten, doch konnte in zwei Fällen das Semicarbazon nur in einer, hier offenbar besonders begünstigten Form aufgefunden wurden. Ferner ließ sich wiederholt beobachten, daß auf dem oben bezeichneten Wege beide Formen gleichzeitig nebeneinander entstehen, d. h. Umlagerungen außerordentlich leicht erfolgen; die Synthese als solche bietet also keineswegs einen unbedingt sicheren Anhaltspunkt für die Stellung der beiden Alkyle, letztere ergibt sich vielmehr erst aus dem Verhalten des Semicarbazons bei der Ringkondensation.

An Stelle von Alkyl konnte auch der Essigesterrest in die Molekel eingeführt werden; auf diese Weise wurden die beiden stereoisomeren Formen des Diphenylsemicarbazons vom Dithiokohlensäuremethylessigester,



gewonnen, die beim Behandeln mit alkoholischem Kali sich normalerweise einerseits unter Abspaltung von Methylmercaptan, andererseits von Mercaptoessigester (Thioglykolsäureester), $HS.CH_2.CO_2C_2H_5$, zu den beiden Triazolonderivaten



verdichteten.

Von besonderem Reiz versprach das Studium der Methylen- und Äthylenderivate zu werden, da hier Semicarbazone zu erwarten waren, die in drei verschiedenen Konfigurationen existieren können, Formen, die für den Methylenester z. B. in folgenden Formelbildern zum Ausdruck kommen:

I. $C_6H_5.NH.CO.N(C_6H_5).N \quad N.N(C_6H_5).CO.NH.C_6H_5$
$RS.C.S.CH_2.S.C.SR$,

II. $N{-}N< \quad N{-}N<$
$RS.C.S.CH_2.S.C.SR$,

III. $N{-}N< \quad >N{-}N$
$RS.C.S.CH_2.S.C.SR$.

Leider war das Problem nicht zu lösen, da sich dem Aufbau der fraglichen Diphenylsemicarbazone unüberwindliche experimentelle Schwierigkeiten in den Weg stellten. Ebenso führten Versuche, die verschiedenen Formen des Phenylhydrazons vom Dithiokohlensäuremethylenmethylester,

$$\left(C_6H_5.NH.N{:}C\begin{matrix}SCH_3\\ S.\end{matrix}\right)_2 CH_2 ,$$

kennen zu lernen, insofern nicht zu dem gewünschten Ergebnis, als sowohl bei der Methylierung des Methylenesters der Dithiocarbazinsäure wie auch bei der Einführung von Methylen in den Methylester ölige Reaktionsprodukte gewonnen wurden.

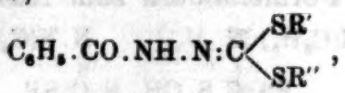
Gegenüber der großen Empfindlichkeit der Semicarbazone der Dithiokohlensäureester gegen Alkali, das meist schon in der Kälte die oben erörterte Abspaltung von Mercaptan und Kondensation zum Triazolderivat bewirkt, werden die Arylhydrazone von diesem Agens kaum angegriffen. Auch in dem Benzoylphenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyläthylesters, das von Krapf und mir[1]) bereits in den beiden stereoisomeren Formen gewonnen wurde, liegen die beiden Thialkylgruppen fest, während der Benzoylrest außerordentlich leicht durch Alkali abgespalten wird; dabei wurde aus beiden Isomeren das Hydrazon

$$C_6H_5.NH.N{:}C\begin{matrix}SCH_3\\ SC_2H_5\end{matrix} ,$$

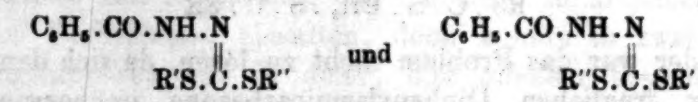
[1]) Dies. Journ. [2] 84, 303.

wie auch bei früheren Versuchen auf direktem Wege, in öliger Form erhalten.

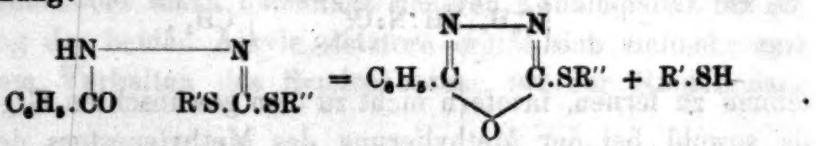
Hier anschließend habe ich in Gemeinschaft mit M. Starke (vgl. die übernächste Abhandlung) zunächst das Studium der Benzoylhydrazone,



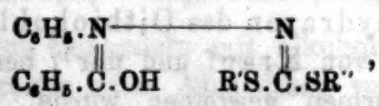
aufgenommen und zwar insofern mit Erfolg, als es möglich war, je nach der Folge, in welcher die beiden Alkyle in die Benzoyldithiocarbazinsäure eingeführt wurden, einige Paare der stereoisomeren Formen:



zu bekommen. Unser Wunsch, hier in ähnlicher Weise wie bei den Semicarbazonen die Konfiguration zu bestimmen, blieb jedoch unerfüllt, da eine Ringkondensation im Sinne der Gleichung:

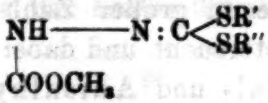


sich nicht verwirklichen ließ. Die Benzoylhydrazone erweisen sich ziemlich beständig gegen Alkali; zwar trat, durch den Geruch erkenntlich, eine partielle Abspaltung von Mercaptan ein; da es aber unter keiner Bedingung gelang, einen Biazolonthioäther im Sinne obiger Gleichung zu fassen, so ist anzunehmen, daß eine Neigung zum Übergang in die tautomere Enolform



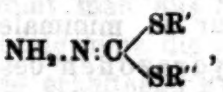
die zum Biazolon führen könnte, nicht besteht. Allerdings war es auch nicht möglich, einen der aus der gedachten Hydrolyse hervorgegangenen Thiocarbazinsäureester, $C_6H_5.CO.NH.NH.COSR$, in der Reaktionsflüssigkeit aufzufinden. Das Alkali reagiert entweder nicht, oder bei energischer Einwirkung erfährt das Hydrazon eine weiter gehende Aufspaltung.

Die vom Carbazinsäureester sich ableitenden Hydrazone

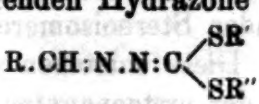


bilden nach einigen orientierenden Vorversuchen kein für unsere Zwecke geeignetes Beobachtungsmaterial, da sie bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein scheinen, jedenfalls einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Demgegenüber haben wir ein vortreffliches, sehr dankbares Ausgangsmaterial in den bisher noch unbekannten, einfachsten Dithiocarbazinsäureestern, $H_2N.NH.CS_2R$, gefunden; es zeigte sich, daß sowohl das Kaliumsalz der Dithiocarbazinsäure, $NH_2.NH.CS_2K$, wie auch die Ester leicht zugängliche Verbindungen sind.

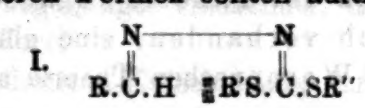
Durch Alkylierung dieser Ester gelangt man zu den einfachsten Hydrazonen der Dithiokohlensäureester,

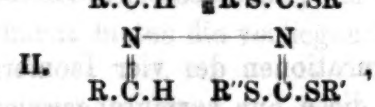


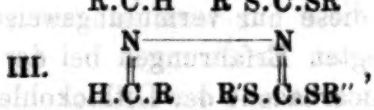
die allerdings als nicht fest werdende Öle anfielen und deshalb für Isomeriestudien nicht in Betracht kommen konnten. Dagegen vereinigen sich die Carbazinsäureester als primäre Amine mit Aldehyden ganz glatt zu Alkylidenverbindungen $R.CH:N.NH.CS_2R'$, die durch weitere Alkylierung in die meist vorzüglich krystallisierenden Hydrazone der allgemeinen Form

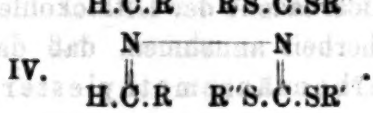


übergeführt werden können. Diese neuen Alkylidenhydrazone bieten als „Doppelhydrazone" insofern ein besonderes Interesse, als sie nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie in folgenden vier stereoisomeren Formen sollten auftreten können:

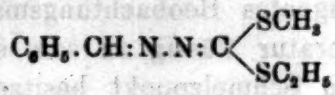




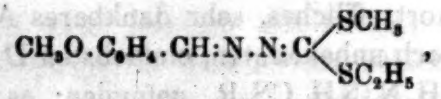




Durch Variation der drei Alkyle R, R′ und R″ stehen diese Doppelhydrazone in großer Zahl zur Verfügung. Wir haben deren einige untersucht und dabei folgende Erfahrungen gemacht: Beim Benzal- und Anisalhydrazon des Dithiokohlensäuremethyläthylesters,



und

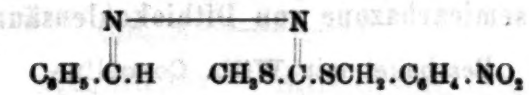


mußten wir wegen ihres bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Aggregatzustandes von weiteren Versuchen absehen, in anderen Fällen — bei m-Nitrobenzalderivaten — konnte entweder nur eine Form gefaßt werden oder die zweite, allem Anschein nach sehr labile, tauchte nur in minimaler Menge auf, dagegen sind bei den Benzalhydrazonen des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters und -methyl-p-nitrobenzylesters je zwei Formen in gewünschter Menge zu bekommen.

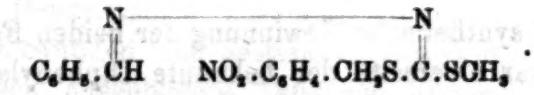
Bei dem letztgenannten Hydrazon endlich ist es uns nach manch vergeblichen Versuchen auch gelungen, außer den beiden, durch verschiedenen Aufbau der Molekel, d. h. durch die verschiedene Reihenfolge in der Einführung von Methyl- und Nitrobenzyl resultierenden Stereoisomeren noch zwei weitere Formen aufzufinden. Diese entstehen sowohl aus dem einen wie aus dem anderen der erstgenannten Isomeren durch Umlagerung unter der katalytischen Wirkung von Alkali, und zwar beide gleichzeitig nebeneinander; auch lassen sich die beiden neuen Formen wechselseitig ineinander umwandeln. Es sind also hier die von der Theorie vorausgesagten vier Formen tatsächlich vorhanden, eine glänzende Bestätigung der Hantzsch-Wernerschen Theorie auch auf diesem Gebiete.

Was die Konfigurationen der vier Isomeren anbetrifft, so kann ich mich über diese nur vermutungsweise äußern. Nach den eingangs dargelegten Erfahrungen bei der Konfigurationsbestimmung der Semicarbazone der Dithiokohlensäureester läßt sich mit einiger Sicherheit annehmen, daß das aus Benzalhydrazin-dithiocarbonsäuremethylester und p-Nitro-

benzylchlorid hervorgehende Hydrazon (Schmp. 101°) in bezug auf die Lagerung der beiden Thialkylgruppen die Konfiguration

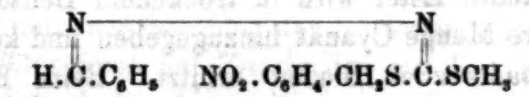
A. 

besitzt, jenes aus dem p-Nitrobenzylester und Jodmethyl (Schmp. 87°) die Form

B. 

Die oben erwähnte umlagernde Wirkung von Alkali muß sich auf die Benzalgruppe erstrecken, da bei der Umlagerung im Schmelzfluß oder in siedendem Alkohol sich stets nur ein Gleichgewicht zwischen A und B einstellt, eine weitere Form aber nicht auftritt. Nimmt man aus Symmetriegründen an, daß in bezug auf die Benzalgruppe die Konfigurationen A und B den durch die Synthese erhaltenen Formen entsprechen, so kommen für die unter dem Einfluß von Alkali neu auftretenden beiden Isomeren die Konfigurationen

C. und

D. 

in Betracht, und zwar — in Analogie zu A und B — für die höher (bei 154°) schmelzende Form C, für die niedriger (bei 142°) schmelzende D. Ein Blick auf diese Formelbilder läßt C wegen der gleichmäßigeren Verteilung der Atome in der Molekel als die begünstigte erscheinen; tatsächlich erweist sie sich als die stabilere.

Zu einer definitiven Entscheidung der Konfigurationsfrage durch das Experiment bieten die vorliegenden Hydrazone leider keine Handhabe.

Experimentelles.

Diphenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern.

Bearbeitet mit Wilh. Cornelius.

Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäure-methylbenzylesters.

Für die synthetische Gewinnung der beiden Formen dieses Hydrazons war einerseits der bekannte Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester [1]),

$$C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5)—NH.CSSCH_3,$$

erforderlich, andererseits das entsprechende Benzylderivat, der

Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-benzylester,

$$C_6H_5.N(CO.NH.C_6H_5)—NH.CSSCH_2.C_6H_5,$$

den ich durch Anlagerung von Phenylcyanat an Phenyldithiocarbazinsäurebenzylester [2]), $C_6H_5.NH.NH.CS_2C_7H_7$, erhielt. Der letztgenannte Ester wird in trockenem Benzol gelöst, die äquimolekulare Menge Cyanat hinzugegeben und kurze Zeit auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Anlagerungsprodukt in weißen Krystallkrusten ab, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in zu Drusen vereinigten, feinen, weißen Nädelchen vom Schmp. 143° anfallen. In Benzol nimmt die Verbindung Krystallbenzol auf und zeigt dann den Schmp. 113°; beim Erhitzen im Toluolbad entweicht das Benzol und man findet nun wieder den höheren Schmelzpunkt. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol.

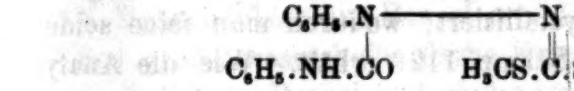
0,2726 g gaben 0,3236 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{19}ON_3S_2$:		Gefunden:
S	16,37	16,31 %.

---

[1]) Ber. 34, 319.
[2]) Ber. 36, 1365.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters[1]),



Der Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester wurde in Alkohol mit der äquimolekularen Menge konz. Kalilauge und Benzylchlorid zusammengebracht. Nachdem die Flüssigkeit 6 Stunden lang gestanden, hatten sich neben Chlorkalium hübsch ausgebildete Täfelchen abgeschieden, die zunächst gegen 125° schmolzen. Aus dem Filtrat fielen auf Zusatz von Wasser als Hauptprodukt feine Nadeln aus, die unscharf gegen 120° schmolzen; durch wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren sank der Schmelzpunkt auf 115° bis 116°. Allem Anschein nach waren also beide isomeren Formen nebeneinander entstanden. Als bei einem weiteren Benzylierungsversuch Pottasche statt Ätzkali gewählt wurde, war das Ergebnis kein anderes, auch erschienen neben den derben Krystallen wieder in überwiegender Menge die niedriger schmelzenden Nädelchen.

Eine Trennung der beiden Körper läßt sich mittels Alkohol erreichen, von dem die Nadeln in der Wärme erheblich leichter aufgenommen werden; der Rückstand liefert aus einer Lösung in Chloroform auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol zunächst derbe Krystalle vom Schmp. 125°—126°, während in der Mutterlauge ein Gemenge beider Formen zurückbleibt.

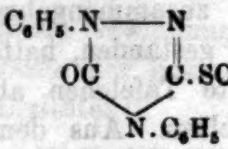
Sowohl im Schmelzfluß wie in siedendem Alkohol stellt sich nach kurzer Frist ein Gleichgewicht zwischen beiden Isomeren ein. Das Gemenge schmilzt zwischen 118°—121°; es enthält beide Formen zu etwa gleichen Teilen.

Nach ihrem Verhalten gegen Alkali kommt den Nadeln vom Schmp. 115°—116° die oben verzeichnete Konfiguration zu. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol. Wird das Produkt in Alkohol unter Zusatz von konz. Ätzlauge er-

[1]) Bei der Benennung der gemischten Ester ist das erst eingeführte (in Synstellung befindliche) Alkyl vorangesetzt.

wärmt, so macht sich bald Merkaptangeruch bemerkbar. Nachdem die Flüssigkeit noch kurze Zeit auf dem Wasserbade gestanden, wird das Reaktionsprodukt durch Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert, wodurch man feine seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 112° erhält. Wie die Analyse zeigt, liegt der

Benzyläther des Diphenyltriazolonthiols,



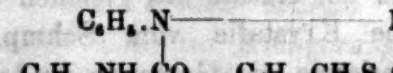
vor.

0,1348 g gaben 14,7 ccm N bei 31° und 745 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{17}ON_3S$:	Gefunden:
N 11,70	11,48 %.

Außerdem wurde die Konstitution der Verbindung noch dadurch gesichert, daß Diphenyltriazolonthiol[1]) mittels Benzylchlorid bei Gegenwart der entsprechenden Menge Kalilauge in den Benzyläther übergeführt und dessen Identität mit meiner Substanz durch Schmelzpunkt und Mischprobe festgestellt wurde.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäurebenzylmethylesters,



aus Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäurebenzylester und Jodmethyl. Läßt man die Komponenten in wäßrig alkalisch alkoholischer Lösung aufeinander einwirken, so erhält man namentlich beim Erwärmen wieder wie oben ein Gemenge der beiden Formen, in dem sogar der niedriger schmelzende, also das Isomere der oben bezeichneten Form überwiegt; diese scheint also die begünstigtere zu sein. Arbeitet man dagegen in Alkohol unter Ausschluß von Wasser, d. h. unter Zusatz der berechneten Menge Ätzkali, ebenfalls in Alkohol gelöst, und läßt die Flüssigkeit 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, so ist neben Jodkalium als Hauptprodukt die bereits oben er-

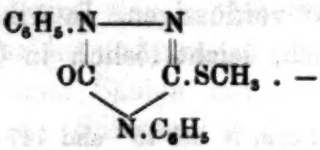
[1]) Ber. 44, 1580.

wähnte hochschmelzende Form des Esters auskrystallisiert, während aus dem Filtrat durch Wasser wieder ein Gemenge beider Isomeren gefällt wird. Durch Umkrystallisieren des ersten Rohproduktes aus Benzol erhielt ich derbe Nadeln, aus Alkohol große, wasserhelle, derbe Krystalle vom Schmp. 127°. Leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

0,111 g gaben 10,3 ccm N bei 16° und 744 mm.

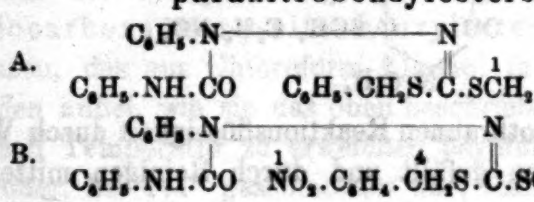
Berechnet für $C_{22}H_{21}ON_3S_2$:	Gefunden:
N 10,33	10,57 %.

Behandelt man den Ester mit alkoholischem Kali, so macht sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur Merkaptangeruch bemerkbar; beim Erwärmen ist der Prozeß bald beendet, und man erhält durch Ausfällen mit Wasser ein krystallines Produkt, das, mittels Alkohol gereinigt, in kleinen, wasserhellen Täfelchen anfiel und sich identisch erwies mit 1,3-Diphenyl-triazolon-thiomethan[1]),



Um Umlagerungen nach Möglichkeit zu vermeiden, habe ich nach den oben gemachten Erfahrungen die nachfolgend beschriebenen Semicarbazone durchweg derart bereitet, daß die alkoholische Lösung des Semicarbaziddithiokarbazinsäureesters mit der genau äquimolekularen Menge Ätzkali und dem Halogenalkyl zusammengebracht wurde und die Flüssigkeit nun einige Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen blieb; das Alkylierungsprodukt krystallisiert dabei direkt aus oder kann durch Wasser zur Abscheidung gebracht werden.

Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäurebenzyl-paranitrobenzylesters,



[1]) Ber. 34, 343.

Bei der Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäurebenzylester entstehen beide Isomere nebeneinander. Das Rohprodukt wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform-Alkohol gereinigt; das Produkt der ersten Krystallisation schmolz nach nochmaligem Behandeln mit Chloroform-Alkohol bei 128° und stellt die unter B bezeichnete Form des Semicarbazons dar, während A als zweite Krystallisation in Nadeln vom Schmp. 122° anfiel. In den Mutterlaugen blieben Gemenge, die auch den Nitrobenzylester des Triazolonthiols (vgl. unten) bereits enthielten. Aus Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-paranitrobenzylester und Benzylchlorid erhielt ich wiederum ein Gemenge beider Formen, in dem — entgegen der Regel — die Form B überwog.

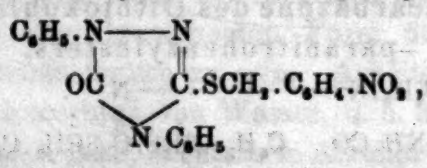
A bildet in reinem Zustande kleine, fast farblose Nadeln, die bei 122°—123° schmelzen. Aus Benzol schießt es in weißen Nadeln an, die Krystallbenzol enthalten und sich bereits bei 105°—106° verflüssigen. In Alkohol und Benzol erst in der Wärme löslich, leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther.

0,1817 g gaben 12 ccm N bei 15° und 747 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{24}O_3N_4S_2$:		Gefunden:
N	10,60	10,62 %.

B stellt derbe weiße Nadeln vom Schmp. 128° dar. Diese Form addiert im Gegensatz zum Isomeren Benzol nicht, beim Umkrystallisieren aus Benzol blieb der Schmelzpunkt der gleiche, im übrigen ist die Löslichkeit ähnlich wie die von A.

Wird A in Alkohol unter Zusatz von konz. Kalilauge kurze Zeit gekocht — längeres Kochen ist wegen der dadurch bewirkten Verschmierung der Substanz zu vermeiden —, so entsteht der p-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols[1]),

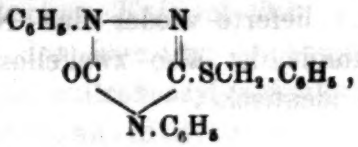


der aus der dunkelrotbraunen Reaktionsflüssigkeit durch Wasser in gelben Nädelchen gefällt und durch Reinigen mittels Al-

[1]) Ber. 45, 84.

kohol in weißen, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 177° gewonnen wurde.

B liefert unter den gleichen Bedingungen mit Alkali den bereits S. 34 beschriebenen Benzyläther,



vom Schmp. 112°.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäureäthyl-p-nitrobenzylesters,

aus Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäureäthylester[1]) und p-Nitrobenzylchlorid. Hier wurde mit Sicherheit nur eine Form beobachtet; sie krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in gelben Säulen, doch wird sie, in Alkohol mit Tierkohle gekocht, vollkommen farblos und zwar in schönen, glasglänzenden, wasserhellen, vierseitigen Säulen mit rautenförmigem Querschnitt gewonnen. Die Substanz beginnt über 140° zu erweichen und schmilzt bei 142°.

0,1047 g gaben 11,1 ccm N bei 16° und 745 mm.
0,1277 g gaben 0,1262 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{22}O_3N_4S_2$:		Gefunden:
N	12,01	12,28 %
S	13,73	13,57 „ .

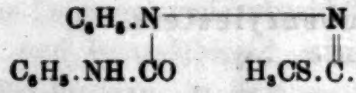
Daß dem Semicarbazon die oben bezeichnete Konfiguration zukommt, geht daraus hervor, daß es unter dem Einfluß von Alkali Äthylmerkaptan abspaltet und der p-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols (vgl. oben) vom Schmp. 177° resultiert.

Bei der Äthylierung des Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-p-nitrobenzylesters erhielt ich ein Semicarbazon, das aus Chloroform-Alkohol in ähnlichen Krystallgebilden anfiel, wie sie das oben beschriebene aufweist, bei der gleichen Temperatur zu erweichen beginnt, aber schon etwa 1° früher, bei 141° geschmolzen war; daneben konnten in Al-

[1]) Ber. 45, 77.

kohol leichter lösliche Nädelchem vom Schmp. 111°—112° isoliert werden, deren Menge jedoch zu einer weiteren Untersuchung nicht hinreichte. Das als Hauptprodukt erhaltene Semicarbazid gab bei der Behandlung mit Alkali Äthylmerkaptan ab und lieferte wieder den Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols, ist also zweifellos mit der erst beschriebenen Form identisch.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäuremethyl-orthonitrobenzylesters,

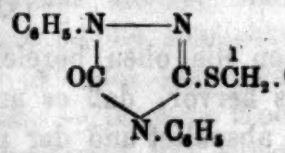


Dieses Semicarbazon trat ebenfalls nur in einer, und zwar der oben verzeichneten Konfiguration auf. Aus Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester und Orthonitrobenzylchlorid resultiert die Verbindung in kleinen, farblosen Prismen, die in reinem Zustand bei 126° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, auch leicht in warmem Benzol, erheblich schwerer in Äther uud Alkohol.

0,2029 g gaben 22,1 ccm N bei 16° und 736 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_4S_2$:	Gefunden:
N 12,39	12,46 %.

Durch Alkali wird das vorstehende Semicarbazid in den o-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols,



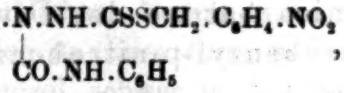
übergeführt, der aus Alkohol in schwach gelblichen, verfilzten Nädelchen vom Schmp. 150°—151° anschießt. Zum Vergleich wurde dieser Äther aus dem Kaliumsalz des Thiols und o-Nitrobenzylchlorid dargestellt; die Komponenten wirken in Alkohol glatt aufeinander ein und es entstand ein Äther, der sich mit obigem identisch erwies.

0,1617 g gaben 0,09 g $BaSO_4$.

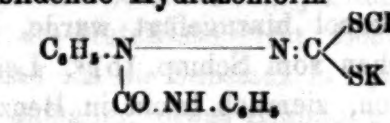
Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2N_4S$:	Gefunden:
S 7,94	7,65 %.

Diese Nitrobenzyläther werden gleich denen der nitrobenzylierten Dithiokohlensäurederivate von alkoholischem Kali mit roter bis braunroter Farbe aufgenommen, eine Erscheinung, die auf partieller Abspaltung von Nitrobenzylmerkaptan beruht, das sich in alkoholischem Kali rot löst.

Zum Aufbau des isomeren Diphenylsemicarbazons des Dithiokohlensäure-orthonitrobenzyl-methylesters war zunächst der Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-o-nitrobenzylester,



erforderlich, der sich ohne Schwierigkeit durch Anlagern von Phenylcyanat an den Phenyldithiocarbazinsäure-o-nitrobenzylester[1]) in siedender Benzollösung gewinnen läßt. Das Additionsprodukt setzt sich in gelblichen Krystalldrusen ab und fällt beim Reinigen aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 155°—156° an. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. Von alkoholischem Kali wird der Ester mit hellgelber Farbe aufgenommen: Übergang in die salzbildende Hydrazonform



Das Alkalisalz ist recht beständig und löst sich klar in Wasser.

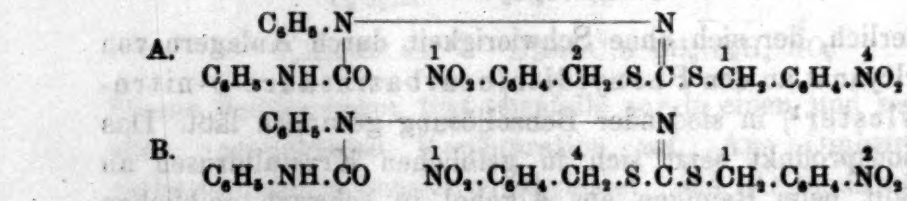
Bei der Methylierung entstand fast ausschließlich die oben beschriebene Form des Semicarbazons vom Schmp. 126°, daneben in den letzten Mutterlaugen nur geringe Mengen eines niedriger schmelzenden Produktes. Die hier erwartete zweite Form scheint also sehr labil zu sein, da auch bei verschiedenen weiteren Versuchen immer nur dieser eine Körper entstand, der übrigens noch dadurch charakterisiert ist, daß er aus Benzol mit Solvens krystallisiert und dann den Schmp. 116° bis 117° zeigt; im Toluolbad gibt er sein Krystallbenzol glatt ab und besitzt dann wieder den früheren Schmelzpunkt.

Schließlich habe ich noch geprüft, ob nicht bei längerem Sieden in Alkohol auch hier ein Gleichgewicht zwischen den

[1]) Ber. 34, 1125.

beiden möglichen Formen des Semicarbazids sich einstellen würde, um auf diese Weise das gesuchte Isomere zu fassen, jedoch erwies sich diese Hoffnung als trügerisch. Neben unverändertem Semicarbazid fand sich nach halbstündigem Kochen in einem schwerer löslichen Bestandteil der Lösung der Nitrobenzyläther des Triazolonthiols (zu etwa 5% des Ausgangsmaterials) vor, ein Zeichen, daß auch ohne Alkali bereits eine partielle Abspaltung von Merkaptan erfolgen kann.

Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäure-o-nitrobenzyl-p-nitrobenzylesters,

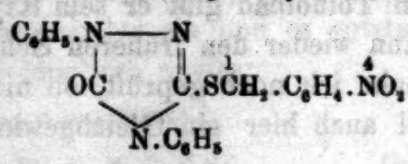


A aus Diphenylsemicarbazid-dithiokohlensäure-orthonitrobenzylester und p-Nitrobenzylchlorid. Durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Chloroform-Alkohol, wobei die Substanz immer in Chloroform gelöst und dann etwa das gleiche Volumen an Alkohol hinzugefügt wurde, erhielt ich schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 151°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

0,1237 g gaben 13,3 ccm N bei 12,5° und 745 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_5N_6S_2$:	Gefunden:
N 12,21	12,60%.

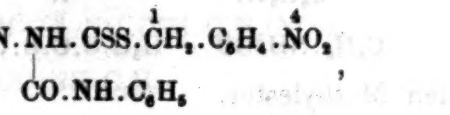
Bei der Kondensation zum entsprechenden Triazolonthioäther, die ich bei Gegenwart der äquimol. Menge Ätzkali durch längeres Stehen in Alkohol sich vollziehen ließ, da höhere Temperatur und stark alkalische Lösung erhebliche Verschmierung des Materials hervorriefen, entstand der p-Nitrobenzyläther des Diphenyltriazolonthiols,



vom Schmp. 177° (vgl. S. 36), allerdings in sehr mangelhafter

Ausbeute, da die Isolierung aus der dunkelroten Reaktionsflüssigkeit mit erheblichen Verlusten verknüpft ist.

B aus dem p-Nitrobenzylester,

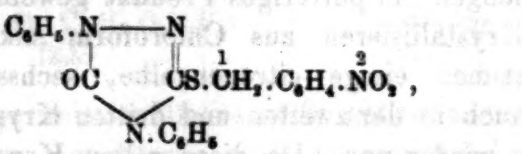


und o-Nitrobenzylchlorid. Das zunächst teilweise ölig anfallende Semicarbazon krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in feinen, leicht gelblichen Nadeln, die bei 147°—148° schmelzen, leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in siedendem Benzol, schwer in Alkohol und Äther und kaum löslich in Petroläther sind.

0,1566 g gaben 17 ccm N bei 15° und 736 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_5N_6S_2$:	Gefunden:
N 12,21	12,46 %.

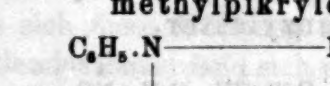
Bei dem Versuch, vorstehendes Semicarbazon mittels Alkali zu dem entsprechenden Triazolon zu kondensieren, stieß ich auf Schwierigkeiten, da in der Kälte eine Kondensation nicht erfolgte und beim Kochen partielle Zersetzung unter Verschmierung des Materials eintrat. Schließlich kam ich dadurch zum Ziel, daß ich die Substanz in Pyridin, worin sie sich sehr leicht löst, aufnahm, etwas Alkohol und die berechnete Menge alkoholisches Kali hinzufügte und nun 20 Minuten lang auf 50°—60° erwärmte. Nachdem die Flüssigkeit noch über Nacht gestanden, wurde durch vorsichtige Zugabe von Wasser aus der dunkelroten Lösung ein rötlich gelbes Produkt gefällt, aus dem durch Entfärben mit Tierkohle und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol schließlich der Orthonitrobenzyläther des Triazolonthiols (vgl. S. 38),



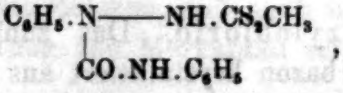
in reiner Form gewonnen wurde.

Das Ergebnis der Kondensationsversuche beweist also, daß den Formen A und B die oben verzeichneten Konfigurationen angehören.

Diphenylsemicarbazon des Dithiokohlensäure-methylpikrylesters,



In den Methylester,



läßt sich auch der Pikrylrest ohne Schwierigkeit einführen, indem man Pikrylchlorid auf das Kaliumsalz des Esters in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. Das Semicarbazon beginnt nach kurzer Zeit als braunrote Krystallmasse auszufallen, die von Benzol und Eisessig bei Siedetemperatur ziemlich reichlich, etwas schwerer von Aceton und Chloroform aufgenommen wird, in Alkohol und Äther auch in der Wärme sehr schwer, in Petroläther kaum löslich ist. Aus Benzol-Petroläther erhielt ich bräunlich orangerote Prismen, aus Eisessig mehr ockerfarbene Kryställchen. Die Substanz schmilzt in reinem Zustande bei 154° unter Aufschäumen.

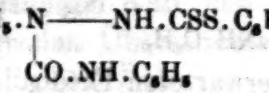
0,2059 g gaben 29 ccm N bei 14° und 738 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_7N_6S_2$:		Gefunden:
N	15,91	16,27 %.

Der Versuch, das Semicarbazon in siedendem Alkohol partiell in das theoretisch mögliche Isomere umzulagern, hatte nicht den gewünschten Erfolg, obwohl Anzeichen für eine beginnende Umwandlung vorlagen. Nach $1^1/_2$stündigem Kochen krystallisierten aus der Lösung zunächst schön rubinrote, glänzende, sechsseitige Prismen, die wieder das oben angegebene Verhalten beim Erhitzen zeigten. Aus der Mutterlauge wurde beim Einengen ein pulveriges Produkt gewonnen, das bei langsamem Krystallisieren aus Chloroform-Alkohol neben den roten Prismen einige citronengelbe, sechsseitige Täfelchen lieferte; auch in der zweiten und dritten Krystallisation fanden sich diese wieder vor. Da diese gelben Krystalle sich in ihrer Löslichkeit kaum von den roten unterscheiden, so ließen sich beide nur mechanisch trennen; die gelbe Substanz schmilzt bei 186°—187° ebenfalls unter Zersetzung. Leider reichte die vorhandene minimale Menge zu irgend welchen weiteren Ver-

suchen nicht hin, doch ist wohl anzunehmen, daß die Substanz das gesuchte Stereoisomere repräsentiert.

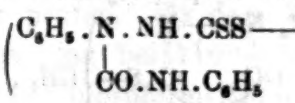
Der andere Weg, nämlich über den Pikrylester,



durch Methylieren zu dem isomeren Semicarbazon zu gelangen, erwies sich als nicht gangbar, da der Pikrylcarbazinsäureester, $C_6H_5.NH.NH.CS_2.C_6N_2.(NO_2)_3$, nicht in reiner Form zu gewinnen war. Bei der Einwirkung von Pikrylchlorid auf phenyldithiocarbazinsaures Kali resultierte nämlich eine amorphe, braunrote Masse, aus der sich ein reines, einheitliches Produkt nicht isolieren ließ.

Die nachfolgenden Versuche bezweckten die Gewinnung der stereoisomeren Diphenylsemicarbazon-dithiokohlensäure-methyl-methylenester. Der hierzu in erster Linie erforderliche

Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-methylenester,



bildet sich beim Erhitzen des Phenyldithiocarbazinsäuremethylenesters[1]), $(C_6H_5.NH.NH.CSS)_2CH_2$, mit Phenylcyanat auf 115° bis 120°. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse löst sich leicht in Aceton und krystallisiert in derben, farblosen Nadeln, die beim Erwärmen über 125° bereits Cyanat abspalten und unscharf gegen 167° schmelzen.

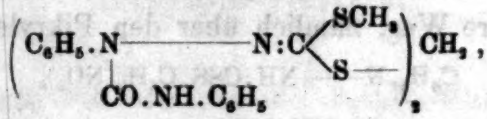
0,1536 g gaben 18,8 ccm N bei 18° und 726 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{26}O_2N_6S_4$:	Gefunden:
N 13,59	13,72 %.

Merkwürdigerweise wollte es nicht gelingen, vorstehenden Methylenester zu methylieren und andererseits hatten auch meine Bemühungen, aus Diphenylsemicarbaziddithiocarbonsäure-

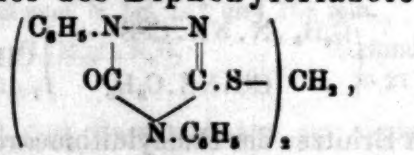
[1]) Dies. Journ. [2] 65, 475. Ich fand den Schmelzpunkt etwas höher als hier angegeben, nämlich bei 172°—173°.

methylester durch Behandeln mit Methylenjodid in alkalisch alkoholischer Lösung zu dem Semicarbazid,



zu gelangen, nicht den erwarteten Erfolg. Aus der Reaktionsflüssigkeit fielen kleine, farblose Prismen an, die Flüssigkeit roch stark nach Merkaptan und auf Zusatz von Wasser kam schließlich noch ein unangenehm riechendes Öl zur Abscheidung. Die erwähnten Krystalle erwiesen sich in den gebräuchlichen Solventien fast unlöslich, nur von Pyridin werden sie ziemlich leicht aufgenommen und setzen sich daraus auf Zusatz von Alkohol in wohl ausgebildeten, farblosen Prismen ab, deren Schmelzpunkt bei 215° liegt. Ließ schon die reichliche Entwicklung von Mercaptan auf einen anormalen Verlauf der Reaktion schließen, so zeigte auch die Analyse, daß nicht das erwartete Semicarbazon entstanden war, sondern daß dieses, trotzdem ich bei der Methylierung jede Temperaturerhöhung vermieden hatte, bereits zum

Methylenäther des Diphenyltriazolonthiols,



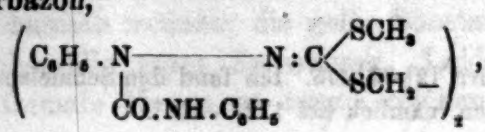
kondensiert worden war.

0,1404 g gaben 18,8 ccm N bei 16° und 742 mm.
0,0596 g gaben 0,052 g $BaSO_4$.

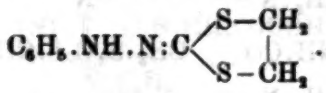
Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2N_6S_2$:		Gefunden:
N	15,27	15,44 %
S	11,64	11,96 „ .

Zum Vergleich wurde der Methylenäther direkt aus Diphenyltriazolonthiol und Methylenjodid in Alkohol bei Gegenwart der äquimolekularen Menge Ätzkali dargestellt und dabei eine mit der obigen identische Verbindung erhalten.

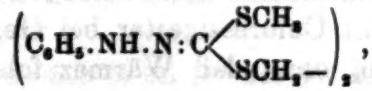
Weiterhin bemühte ich mich, nun den Diphenylsemicarbazid-dithiokohlensäure-methylester mittels Äthylenbromid in das Semicarbazon,



überzuführen, jedoch erhielt ich stets das Ausgangsmaterial zurück, also die gleiche Erfahrung, die oben mit Methylenjodid gemacht wurde; andererseits führt die Reaktion zwischen phenyldithiocarbazinsaurem Kali und Äthylenbromid auch bei Anwendung eines großen Überschusses an Kaliumsalz stets zu dem bekannten cyklischen Äthylenester[1]),



Nun haben Busch und Lingenbrink[2]) vor längerer Zeit das Phenylhydrazon des Dithiokohlensäure-methyl-äthylenesters,



bereits erhalten; ein Versuch, an dieses Phenylcyanat anzulagern, verlief ebenso ergebnislos wie solche bei anderen Phenylhydrazonen der Dithiokohlensäureester. Dagegen wurde die Gelegenheit wahrgenommen, das letztgenannte Hydrazon, bei welchem ich den Schmp. 108°, also etwas niedriger wie Busch und Lingenbrink fand, nochmals auf seine Umlagerungsfähigkeit zu prüfen. Zu dem Zweck hielt ich die Substanz eine Stunde lang bei 110°—120° im Schmelzfluß; das resultierende Öl, in Chloroform-Alkohol aufgenommen, lieferte beim Verdunsten des Chloroforms ein Gemenge von zwei Krystallarten, schwach grünliche Prismen und dicke Täfelchen, letztere in sehr geringer Menge. Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren fielen beide Formen immer wieder nebeneinander an, eine Scheidung war deshalb schwer durchzuführen. Das Produkt schmolz unscharf zwischen 80°—85°.

0,1576 g gaben 18,6 ccm N bei 15° und 743 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4S_4$:		Gefunden:
N	13,26	13,65 %.

Wie die Analyse zeigt, besitzt das Produkt noch die normale Zusammensetzung des Hydrazons; es ist deshalb denkbar, daß in ihm eine oder beide der theoretisch noch möglichen Formen, auf welche eingangs hingewiesen wurde, vorliegen.

[1]) Busch u. Lingenbrink, dies. Journ. [2] 65, 473.
[2]) Dies. Journ. [2] 61, 339.

Da infolge der Indifferenz des Hydrazons gegen Cyanat eine Konfigurationsbestimmung doch ausgeschlossen war, habe ich auf weitere Versuche verzichtet.

Diphenylsemicarbazone des Dithiokohlensäure-methyl-acetäthyl-esters,

A. $C_6H_5.NH.CO.N=C(S.CH_3).S.CH_2.CO_2C_2H_5$,

B. $C_6H_5.NH.CO.N=C(S.CH_3).S.C_2H_5O_2C$.

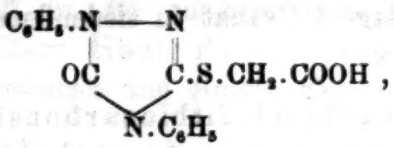
A. Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäuremethylester reagiert in Alkohol mit Chloressigester bei Gegenwart der äquimol. Menge Ätzkali, ohne daß Wärmezufuhr, die auch hier wegen der verseifenden Wirkung zu vermeiden, erforderlich wäre. Die Flüssigkeit blieb 24 Stunden lang stehen und wurde dann mit Wasser versetzt; dabei fiel ein Öl nieder, daß sowohl aus Äther-Petroläther wie aus Alkohol in kleinen, wasserhellen Prismen vom Schmp. 97° sich absetzte. Das Produkt stellt die mit A bezeichnete Form des Semicarbazons dar, während aus den Mutterlaugen noch Nadeln vom Schmp. 112° isoliert werden konnten, die der Form B entsprachen. A ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Äther und Benzol; Alkohol nimmt die Substanz in der Wärme ebenfalls leicht auf, Petroläther sehr wenig.

0,1338 g gaben 12,3 ccm N bei 15° und 743 mm.
0,1318 g gaben 0,1459 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N_3S_2$:		Gefunden:
N	10,42	10,65 %
S	15,52	15,21 „ .

Wird das Semicarbazon A in Alkohol mit Kalilauge kurze Zeit erwärmt, so entweicht Methylmerkaptan, die Lösung bleibt auf Zusatz von Wasser nunmehr klar, zugleich ein Zeichen für die Beendigung des Prozesses; beim Ansäuern mit Salzsäure wird eine grünliche Krystallmasse gefällt, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren mittels Alkohol farblose Nädelchen vom Schmp. 175° gewonnen werden. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Die Substanz weist stark

saure Natur auf, löst sich in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und wird daraus nur durch Mineralsäure wieder gefällt. Die Vermutung, daß der zunächst erwartete Diphenyltriazolonthioessigester in der alkalischen Reaktionsflüssigkeit bereits zur Diphenyltriazolonthioessigsäure,

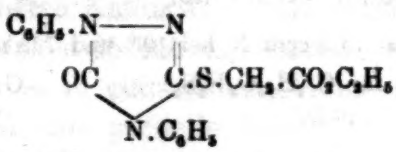


verseift worden war, wurde sowohl durch die Analyse bestätigt wie durch Vergleich mit einer Säure, die ich aus dem synthetisch gewonnenen Ester durch Verseifen erhielt. Analyse der Säure:

0,1112 g gaben 12,4 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2N_3S$:		Gefunden:
N	12,84	12,87 %.

Die Darstellung des Esters,



aus Diphenyltriazolonthiol und Chloressigester in Alkohol bei Gegenwart der berechneten Menge Ätzkali bietet keine Schwierigkeit. Der Ester schießt aus Alkohol in seidigen, fast farblosen Nädelchen an, die bei 84° schmelzen. Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht in Benzol, schwer in Petroläther.

0,1041 g gaben 11 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N_3S$:		Gefunden:
N	11,83	12,19 %.

Mit alkoholischem Kali kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, wird der Ester glatt verseift und liefert dabei die oben beschriebene Säure vom Schmp. 175°.

B. Um zu dem isomeren Semicarbazon zu gelangen, mußte zunächst der

Phenyldithiocarbazinsäure-essigester,
$C_6H_5.NH.NH.CS_2.CH_2.CO_2C_2H_5$,

bereitet werden. Er bildet sich gleich den Alkylestern ganz

glatt aus phenyldithiocarbazinsaurem Kalium und Chloressigester in alkoholischer Lösung. Von Andreasch[1]) ist er aus dem Ammoniumsalz gewonnen worden; ich kann dessen Angaben über die Eigenschaften des Körpers als richtig bestätigen.

Der Ester lagert Cyanat in siedendem Benzol an. Der so resultierende

Diphenylsemicarbazid-dithiocarbonsäure-essigester,

$$\begin{matrix} C_6H_5.N.NH.CS_2.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO.NH.C_6H_5 \end{matrix},$$

scheidet sich beim Erkalten der Benzollösung in trefflicher Ausbeute als weiße Krystallkruste an der Gefäßwandung ab. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol; aus letzterem krystallisieren farblose kleine Prismen, die bei 151°—152° schmelzen. Über den Schmelzpunkt erhitzt, gibt die Substanz Cyanat wieder ab.

0,1499 g gaben 14,3 ccm N bei 19° und 735 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{19}O_3N_3S_2$:		Gefunden:
N	10,56	10,78 %.

In bekannter Weise methyliert, gibt der Ester Semicarbazon B, das aus Chloroform-Alkohol in gut ausgebildeten, wasserhellen Nadeln vom Schmp. 112° erscheint, sich sehr leicht in siedendem Alkohol und Benzol, weniger in Äther, sehr schwer in Petroläther löst.

0,0992 g gaben 9,4 ccm N bei 16° und 738 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{21}O_3N_3S_2$:		Gefunden:
N	10,42	10,87 %.

Die bereits oben neben A erhaltene Form B gibt sich als solche zu erkennen, indem sie beim Kochen mit 10prozent. alkoholischem Kali Diphenyltriazolonthiomethan in den bekannten kleinen Prismen vom Schmp. 101° liefert.

[1]) Monatsh. 27, 1211.

Benzoylhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester.

Bearbeitet mit **Martin Starke**.

Gleich Phenylhydrazin läßt sich Benzhydrazid mittels Schwefelkohlenstoff in die entsprechende Dithiocarbonsäure überführen, die Herr Hans Fehn[1]) gelegentlich schon in Form ihres Kaliumsalzes und einiger Ester isoliert hat.

Benzoyldithiocarbazinsaures Kalium, $C_6H_5.CO.NH.NH.CS_2K$.

Das nach Curtius und Struve[2]) aus Hydrazinhydrat und Benzoesäureäthylester bereitete Benzhydrazid (13,5 g) wird in Alkohol suspendiert und schnell nacheinander mit 10 g Schwefelkohlenstoff und 7 g Ätzkali, gelöst in absol. Alkohol, zusammengebracht. Dabei tritt vorübergehend Lösung ein und bald erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen Krystallmasse, dem oben bezeichneten Kaliumsalz. Die Ausbeute ist sehr gut.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol, aus dem es in glänzenden Nadeln krystallisiert. In siedendem Alkohol tritt partielle Zersetzung ein, wie sich an der Gelbfärbung und Trübung der Lösung zu erkennen gibt; übrigens ist das Rohsalz für die weitere Verwendung, speziell die Darstellung der Ester, hinlänglich rein.

0,1946 g gaben 0,068 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_7ON_2S_2K$:		Gefunden:
K	15,60	15,67 %.

A. Benzoyldithiocarbazinsäureester.

Für die Gewinnung der nachfolgend beschriebenen Ester kann man die Isolierung des Kaliumsalzes umgehen und sich mit bestem Erfolg der von Busch und Frey[3]) bei Phenyldithiocarbazinsäureestern angewandten Methode bedienen, d. h. man bringt unter Kühlung Benzhydrazid, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali (in konz. wäßriger Lösung), wie oben angegeben,

[1]) Inaug.-Diss., Erlangen 1904.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 295. Wir fanden den Schmelzpunkt des reinen Hydrazids bei 116,5°, Curtius und Struve geben 112,5° an.

[3]) Ber. 36, 1365 Fußnote.

in Alkohol zusammen und fügt, sobald Lösung eingetreten, die berechnete Menge Halogenalkyl hinzu. Die Einwirkung des letzteren erfolgt durchwegs schon bei gewöhnlicher Temperatur, wie die bald beginnende Abscheidung von Halogenkalium anzeigt; der gewünschte Ester kann nach kürzerer oder längerer Zeit — je nach der Natur des Halogenalkyls — durch Zusatz von Wasser gefällt werden. Die schön krystallisierenden Benzoyldithiokarbazinsäureester fallen durchweg in guter Ausbeute an; es macht sich bei diesem Verfahren nur insofern eine Schwierigkeit geltend, als die Alkylierung häufig weiter geht und neben dem gewünschten Monoalkylester auch Dialkylester, d. h. bereits Hydrazone der Dithiokohlensäureester entstehen:

$$C_6H_5.CO.NH.NH.CSS.K + 2R.Hal.$$
$$= C_6H_5.CO.NH.N{:}C(SR)_2 + K\,Hal. + H\,Hal.$$

Man kann jedoch einerseits die Bildung dieser Dialkylverbindungen, die namentlich bei der Anwendung von Nitrobenzylchlorid mit Vorliebe entstehen, durch ganz allmählichen Zusatz des Halogenalkalis sehr zurückdrängen, andererseits bietet auch ihre Scheidung von den gewünschten Dithiocarbazinsäureestern keine besondere Schwierigkeit. Die Benzoyldithiocarbazinsäureester besitzen sämtlich saure Natur und werden selbst von wäßrigem Natriumcarbonat glatt unter Salzbildung aufgenommen.

Benzoyldithiocarbazinsäure-methylester, $C_6H_5.CO.NH.NH.CSSCH_3$.

10 g Benzylhydrazid, suspendiert in 30 ccm Alkohol, werden mit 7,5 g Schwefelkohlenstoff und 5 g Ätzkali (in wenig Wasser gelöst) unter Kühlung zusammengebracht. Alsdann läßt man 11 g Jodmethyl unter Umschütteln einfließen, worauf der Methylester bald auszukrystallisieren beginnt; nach einiger Zeit wird er durch reichlich Wasser vollends gefällt, wodurch zugleich das entstandene Jodkalium in Lösung gebracht wird. Ausbeute: 16 g (ca. 80% der berechneten).

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet der Ester Haufwerke von feinen, weißen Nädelchen, die bei 170° schmelzen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger leicht in Chloroform;

in Benzol und Äther ziemlich schwer löslich, fast unlöslich in Petroläther.

0,1178 g gaben 0,2075 g CO_2 und 0,0494 g H_2O.
0,1448 g gaben 16,1 ccm N bei 18° und 739 mm.
0,1795 g gaben 3677 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}ON_2S_2$:		Gefunden:
C	47,79	48,04 %
H	4,42	4,70 „
N	12,39	12,50 „
S	28,37	28,13 „ .

Benzoyldithiocarbazinsäure-äthylester, $C_6H_5.CO.NH.NHCS_2.C_2H_5$,

aus Benzoyldithiocarbazinsaurem Kali und Bromäthyl. Der Ester fällt als gelbliches Öl an, das jedoch in Eiswasser langsam erstarrt. Nachdem das Produkt durch Abpressen auf Ton von öligen Bestandteilen befreit, wurde es aus Benzol umkrystallisiert und so in zu Drusen verwachsenen, wasserhellen, glasglänzenden Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 104° lag; aus Alkohol schießen farblose, glänzende Nadeln an. Es ist in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Petroläther leicht löslich, auffallenderweise auch in Benzol im Gegensatz zum Methylester, der von diesem Lösungsmittel nur schwer aufgenommen wird; wir vermuteten deshalb zunächst, daß sich bei der Äthylierung direkt der Diäthylester gebildet habe, da die Hydrazone $C_6H_5.CO.NH.N:C(SR)_2$ meist in Benzol leicht löslich sind; die stark saure Natur der Verbindung wie die Analyse ließen jedoch keinen Zweifel, daß wir tatsächlich den oben bezeichneten Ester in Händen hatten.

0,1532 g gaben 15,85 ccm N bei 14° und 720 mm.
0,1863 g gaben 0,3615 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2S_2$:		Gefunden:
N	11,66	11,66 %
S	26,66	26,66 „ .

Benzoyldithiocarbazinsäure-benzylester, $C_6H_5.CO.NH.NH.CS_2.CH_2.C_6H_5$,

aus benzoyldithiocarbazinsaurem Kali und Benzylchlorid. Um die Bildung des Hydrazons nach Möglichkeit zu vermeiden, läßt man in die auf 10° abgekühlte alkoholische Lösung des

Kalisalzes das Halogenalkyl ganz langsam unter stetem Bewegen der Flüssigkeit eintropfen. Das Rohprodukt wird in verdünntem Alkohol (2 Teile Alkohol und 1 Teil Wasser) unter Zusatz von etwas Ammoniak gelöst, wobei vorhandener Dibenzylester zurückbleibt. Der aus dem Filtrat mit Salzsäure und reichlich Wasser gefällte Monoester schießt aus Alkohol in weißen Nädelchen an, die bei 151° schmelzen. Schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol in der Wärme, unlöslich in Petroläther.

0,1501 g gaben 12,2 ccm N bei 16° und 783 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2S_2$:		Gefunden:
N	9,27	9,26 %.

Das als Nebenprodukt entstandene

Hydrazon, $C_6H_5.CO.NH.N:C(S.CH_2.C_6H_5)_2$,

krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 114°. Sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Äther, schwer löslich in Alkohol.

0,1551 g gaben 10,00 ccm N bei 16° und 743 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}ON_2S_2$:		Gefunden:
N	7,14	7,34 %.

Benzoyldithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester,

$C_6H_5.CO.NH.NH.CS_2.CH_2.C_6H_4.NO_2$,

aus benzoyldithiocarbazinsaurem Kali und p-Nitrobenzylchlorid. Auch hier ist die oben beobachtete Vorsicht beim Zusammenbringen des Halogenalkyls mit dem Kalisalz geboten, sonst entsteht der Dialkylester sogar fast ausschließlich. Das als Rohprodukt anfallende Gemenge läßt sich sowohl in der oben angegebenen Weise mittels ammoniakhaltigem, verdünntem Alkohol trennen als auch mittels Chloroform; der gewünschte Monoester löst sich in der Wärme nur sehr schwer.

Der Benzoyldithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester, aus ammoniakalisch-alkoholischer Lösung durch verdünnte Mineralsäure ausgefällt, ist leicht löslich in siedendem Alkohol und krystallisiert aus dieser Lösung in Nadeln vom Schmp. 179°; von Chloroform und Benzol wird er nur in geringer Menge aufgenommen.

0,1879 g gaben 0,2587 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_3S_2$:		Gefunden:
S	18,44	18,21 %.

Der Di-nitrobenzylester, das Hydrazon

$$C_6H_5.CO.NH.N:C(S.CH_2.C_6H_4.NO_2)_2,$$

das als Rückstand bei der Behandlung des oben erhaltenen Rohproduktes mit ammoniakalischem Alkohol bleibt, bzw. bei dessen Extraktion mit Chloroform von dem Solvens aufgenommen wird, ist schwer löslich in Alkohol, dagegen ziemlich leicht in siedendem Benzol und Chloroform, auch löslich in Äther, kaum in Petroläther. Aus Chloroform-Alkohol setzt dieser Ester sich in farblosen Stäbchen oder Säulen vom Schmp. 157° ab.

0,1914 g gaben 0,1822 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_5N_4S_2$:		Gefunden:
S	13,27	13,08 %.

B. Benzoylhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester.

Für die Darstellung der Benzoylhydrazone hat sich nachfolgendes Verfahren allgemein bewährt. Zu dem in Alkohol suspendierten Benzoyldithiocarbazinsäureester läßt man aus einer Bürette die äquimolekulare Menge alkoholischen Kalis (in ca. 10prozent. Lösung) unter stetem Umschütteln eintropfen, wobei unter Umwandlung in die tautomere Hydrazonform die Kalisalze der Ester

$$C_6H_5.CO.NH.N:C\begin{matrix}SR\\SK\end{matrix}$$

entstehen, die meist krystallinisch zur Abscheidung kommen. Alsdann fügt man die berechnete Menge Halogenalkyl in Substanz oder in alkoholischer Lösung hinzu, worauf innerhalb kurzer Frist die Reaktion unter Abscheidung von Halogenkalium einsetzt. Hatte sich das Kaliumsalz des Esters in fester Form abgeschieden, so wird die Flüssigkeit bis zur erfolgten Umsetzung kräftig geschüttelt; Erwärmen ist wegen der häufig sehr leicht erfolgenden Umlagerung der resultierenden Hydrazone nach Möglichkeit zu vermeiden.

Die neuen Hydrazone besitzen noch schwach saure Natur; sie lösen sich in alkoholischem Kali farblos bis gelblich, beim Verdünnen mit reichlich Wasser werden die Salze zerlegt und man erhält die Ester unverändert zurück; werden die alkoholischen Lösungen jedoch erwärmt, so tritt partielle Spaltung unter Abgabe von Merkaptan ein. Von alkoholischem Kali werden die p-Nitrobenzylester zunächst mit gelber bis orangegelber Farbe aufgenommen, die durch teilweise Abspaltung von Nitrobenzylmerkaptan bald in Dunkelrot übergeht.

Die Benzoylhydrazone lösen sich durchweg sehr leicht in Chloroform, auch leicht in siedendem Benzol, ziemlich schwer in Alkohol. Bei der Bezeichnung der Isomeren ist das erst eingeführte Alkyl vorangesetzt und im Hinblick auf die bei den entsprechenden Phenylhydrazonen gemachten Erfahrungen in der Formel in die Synstellung gebracht.

Benzoylhydrazon des Dithiokohlensäure-methyläthylesters,

$$C_6H_5.CO.NH.N$$
$$\|$$
$$CH_3S.C.SC_2H_5$$

A aus Benzoyldithiocarbazinsäuremethylester und Jodäthyl. Nachdem die Flüssigkeit etwa 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur gestanden, bringt man das ausgeschiedene Jodkalium durch Zusatz von Wasser in Lösung, kühlt in Eiswasser und säuert die alkalische Lösung mit Essigsäure an. Alsdann fügt man weiter Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu und nun Äther, bis wieder Klärung erfolgt. Beim Verdunsten des Äthers krystallisiert das Hydrazon in farblosen Nadeln aus, die von den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Petroläther leicht aufgenommen werden. Nochmals aus Benzol-Petroläther oder verdünntem Alkohol unter den oben angegebenen Kautelen umkrystallisiert, bildet das Hydrazon wohlausgebildete, wasserhelle Nadeln vom Schmp. 46°–47°.

0,2489 g gaben 24,85 ccm N bei 18° und 728 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}ON_2S_2$:		Gefunden:
N	11,02	11,22 %.

B. Aus Benzoyldithiocarbazinsäureäthylester und Jodmethyl entstand ein schwach gelbliches Öl, dessen verdünnt

alkoholische Lösung bei niedriger Temperatur einige Kryställchen abschied, die sich durch ihren Schmelzpunkt als identisch mit obigem Hydrazon erwiesen. Das Hauptprodukt fiel stets wieder als Öl an; diese zweite Form des Hydrazons besitzt also allem Anschein nach einen sehr niedrigen Schmelzpunkt.

Benzoylhydrazone des Dithiokohlensäure-methylbenzylesters,

A. $C_6H_5.CO.NH.N$ ‖ $CH_3.S.C.S.CH_2.C_6H_5$,

B. $C_6H_5.CO.NH.N$ ‖ $C_6H_5.CH_2.S.C.S.CH_3$.

A aus Benzoyldithiocarbazinsäuremethylester und Benzylchlorid. Da das Chlorid bei gewöhnlicher Temperatur zu träge reagiert, wurde die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang auf 40°—50° erwärmt, nachdem sich gezeigt hatte, daß bei dieser Temperatur die Isomerisation des Hydrazons nicht oder nur in minimalem Betrage vor sich geht. Das durch Wasser gefällte Reaktionsprodukt bildete eine mit Öl durchtränkte Krystallmasse, die durch Digerieren mit wenig Äther von dem anhaftenden Öl befreit werden konnte. Das Hydrazon löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, beim Erwärmen auch leicht in Alkohol wie in Äther und krystallisiert aus letzteren in derben Nadeln vom Schmp. 69°.

0,1557 g gaben 12,8 ccm N bei 18° und 728 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2S_2$:	Gefunden:
N 8,86	9,06 %.

B aus Benzoyl-dithiocarbazinsäure-benzylester und Jodmethyl. Diese Form krystallisiert aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln, zuweilen auch in mehr blättrigen Krystallen; sie schmilzt bei 104°, löst sich sehr leicht in Chloroform und Benzol, auch leicht in Äther, erheblich schwerer in Alkohol.

0,1639 g gaben 12,85 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2S_2$:	Gefunden:
N 8,86	8,89 %.

Im Schmelzfluß stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen ein, in welchem die höher schmelzende

zu überwiegen scheint, jedoch entstehen beim Schmelzen viel ölige Zersetzungsprodukte, so daß eine Trennung durch fraktionierte Krystallisation sich schwer durchführen läßt; das Gemenge schmilzt zwischen 85°—90°. Auch einstündiges Erwärmen in Alkohol hat eine partielle Umlagerung im Gefolge.

In alkoholischem Kali lösen sich beide Isomere gleich leicht; auch nach 24 stündigem Stehen wurden aus den farblosen, deutlich nach Mercaptan riechenden Lösungen die Hydrazone beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure in nahezu der angewandten Menge zurückgewonnen; übrigens krystallisieren die Hydrazone bei reichlichem Wasserzusatz auch aus der alkalischen Lösung langsam aus, da die Salze, wie oben bemerkt, zerfallen. Erwärmt man die alkalisch-alkoholischen Lösungen, so macht sich bei A Methylmercaptan, bei B mehr der fast noch unangenehmere, typische Geruch des Benzylmerkaptans bemerkbar; leider wurden hierbei immer nur übel riechende Öle als Reaktionsprodukte erhalten; auch bei Siedetemperatur erweisen sich beide Hydrazone gegen alkoholisches Kali noch recht widerstandsfähig, so daß erst bei längerem Kochen eine vollkommene Spaltung zu konstatieren war.

Benzolhydrazone des Dithiokohlensäure-methyl-p-nitrobenzylesters.

A. $C_6H_5.CO.NH.N$
$CH_3.S.\overset{\|}{C}.S.\overset{1}{C}H_2.C_6H_4.\overset{4}{N}O_2$,

B. $C_6H_5.CO.NH.N$
$\overset{1}{N}O_2.C_6H_4.\overset{4}{C}H_2.S.\overset{\|}{C}.S.CH_3$.

A[1]) aus Benzoyldithiocarbazinsäure-methylester und p-Nitrobenzylchlorid. Aus Alkohol in zu Büscheln vereinigten, glänzenden, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 117°—118°. Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, etwas schwerer in siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther.

0,2102 g gaben 21,7 ccm N bei 18° und 743 mm.
0,2174 g gaben 0,2778 g $BaSO_4$.

[1]) Dargestellt und analysiert von Herrn Hans Fehn.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3S_2$:		Gefunden:
N	11,63	11,65 %
S	17,73	17,57 „ .

B aus Benzoyl-dithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester und Jodmethyl. Weiße Nädelchen (aus Alkohol) vom Schmp. 141°, die in den verschiedenen Solventien allgemein etwas schwerer löslich sind wie A.

0,1560 g gaben 16,05 ccm N bei 14° und 728 mm.

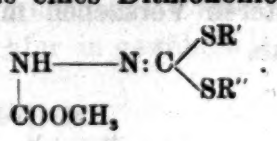
Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3S_2$:		Gefunden:
N	11,63	11,59 % .

Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, lagern sich auch die beiden vorliegenden Isomeren teilweise ineinander um, wobei der Gleichgewichtszustand in der Schmelze bald erreicht ist, bei dem niedrig schmelzenden schon innerhalb weniger Minuten. Aus der alkoholischen Lösung der Schmelze scheidet sich das etwas schwerer lösliche B zunächst ab, während A neben öligen Zersetzungsprodukten in der Mutterlauge verbleibt und seine Isolierung deshalb schwieriger ist. Längeres Kochen in Alkohol führt ebenfalls partielle Umlagerung herbei.

In alkoholischem Kali lösen sich beide Formen zunächst gelb bis orange, die Farbe geht dann über Gelbrot schließlich in Dunkelrot über. Dieser Vorgang vollzieht sich in der Wärme fast momentan, bei gewöhnlicher Temperatur bei A innerhalb weniger Augenblicke, bei B hingegen bedarf es geraumer Zeit (ca. 10 Minuten).

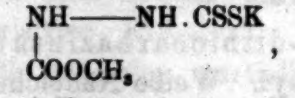
Darnach scheint unter dem Einfluß des Alkalis die Abspaltung von Nitrobenzylmerkaptan — denn um eine solche handelt es sich — bei A leichter zu erfolgen wie bei B. Leider ließ sich der Spaltungsprozeß nicht aufklären, da aus der Reaktionsflüssigkeit sowohl direkt auf Zusatz von Wasser, wie auch beim Ansäuern des Filtrates immer nur ein orangebraunes, amorphes Produkt gefällt wurde, das in eine einheitliche, krystalline Form nicht überzuführen war.

Die folgenden Versuche bezweckten die Gewinnung des Carbomethoxyhydrazons eines Dithiokohlensäureesters,



Der erste Schritt auf diesem Wege, die Darstellung des

Carbomethoxy-dithiocarbaminsauren Kaliums,



aus dem von Diels und Fritsche[1]) unlängst zur Kenntnis gebrachten Hydrazincarbonsäuremethylester (Carbazinsäuremethylester), Schwefelkohlenstoff und Ätzkali, bot keine Schwierigkeit.

4 g Ester wurden in 10 ccm absoluten Alkohols gelöst, 3,4 g Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) und nun sofort 25 ccm eines 10prozent. alkoholischen Kalis unter Kühlung hinzugefügt, worauf sich das Kaliumsalz ziemlich schnell abscheidet; es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. Aus gewöhnlichem Alkohol läßt es sich umkrystallisieren und bildet dann kleine weiße Nädelchen.

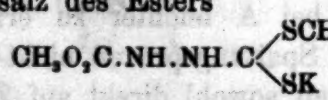
0,1748 g, mit H_2SO_4 abgeraucht, gaben 0,0741 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_3H_3O_2N_2S_2K$:		Gefunden:
K	19,15	19,02 %.

Wird das Kaliumsalz in Alkohol suspendiert und mit der äquimolekularen Menge Jodmethyl zusammengebracht, so geht die Umsetzung alsbald vor sich, das Salz geht in Lösung und an seiner Statt kommt Jodkalium zur Abscheidung. Der nach einiger Zeit durch Wasser gefällte

Carbomethoxy-dithiocarbaminsäuremethylester

bildet ein ziemlich dünnflüssiges, gelbliches Öl, das auch bei starker Abkühlung nicht fest wurde. Als wir dasselbe in Alkohol mit der berechneten Menge Kalilauge zusammenbrachten, wurde das Kaliumsalz des Esters



abgeschieden; ohne dies zu isolieren, gaben wir p-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.), gelöst in wenig Alkohol, zu der Flüssigkeit. An der bald erfolgenden Ausscheidung von KCl ließ sich erkennen, daß die Alkylierung vor sich ging. Da das gewünschte Hydrazon jedoch wieder als nicht erstarrendes Öl anfiel, standen wir von weiteren Versuchen mit der Carbomethoxydithiocarbazinsäure ab.

[1]) Ber. 44, 3022.

Über Alkylidenhydrazone von gemischten Dithiokohlensäureestern.

Bearbeitet mit **Martin Starke**.

A. Dithiocarbazinsäureester, $NH_2.NH.CS.SR$.

Behufs Gewinnung dieser Ester haben wir zunächst das dithiocarbazinsaure Kalium, $NH_2.NH.CS_2K$, aus Hydrazin, Schwefelkohlenstoff und Ätzkali zu erhalten gesucht. Dabei zeigte sich, daß dieses Salz immer im Gemenge mit dem von Curtius und Heidenreich[1]) bereits beschriebenen Diammoniumsalz anfällt, wenn man nach der bei der Bereitung von dithiocarbazinsauren Kalisalzen bisher üblichen Methode arbeitet; jedoch kann man die Bildung des Diammoniumsalzes in einfachster Weise auf ein Minimum beschränken, indem man Hydrazin und Alkali zusammenbringt und dann erst Schwefelkohlenstoff hinzufügt.

Zu 4 g Hydrazinhydrat läßt man 26 ccm eines 10prozent. absol. alkoholischen Kalis fließen und kühlt auf Eistemperatur ab, dann fügt man 6,4 g Schwefelkohlenstoff, mit dem gleichen Volumen absol. Alkohol verdünnt, in kleinen Portionen hinzu, wobei man Sorge trägt, daß die Flüssigkeit sich nicht über 30° erwärmt. Das zunächst als hellgelbes Öl abgeschiedene Kaliumsalz erstarrt in Eis krystallinisch. Zur Reinigung wird es zunächst durch Abpressen zwischen Filtrierpapier nach Möglichkeit von anhaftendem Öl befreit und kann nun aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert werden, wobei etwa vorhandenes Diammoniumsalz im Alkohol verbleibt; bei dem Lösen des Salzes soll man jedoch nicht über 50° erwärmen, auch darf der Alkohol keineswegs mit Wasser verdünnt werden, da das Salz sonst zerfällt, bzw. nicht mehr auskrystallisiert. Man erhält das Salz aus Alkohol in kleinen, weißen Nädelchen, die sich an der Luft mit der Zeit rot färben, während sie im Exsiccator über Schwefelsäure lange in reinem, geruchlosem Zustande verharren; sie sind sehr schwer löslich in absolutem Alkohl, leichter in gewöhnlichem Alkohol und leicht

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 486.

löslich in Wasser. Für die Analyse wurde ein dreimal aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat verwandt.

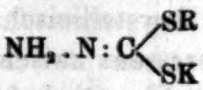
0,1058 g gaben 0,0626 g K_2SO_4.

Berechnet für $CH_3N_2S_2K$:		Gefunden:
K	26,76	26,55 %.

Die nachfolgend beschriebenen Dithiocarbazinsäureester entstehen ganz glatt bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf das Kaliumsalz der Säure, jedoch kann man bei der Bereitung der Ester auf die Isolierung des Salzes verzichten. Man verfährt dann folgendermaßen:

Hydrazinhydrat wird mit dem fünffachen Volumen Alkohol verdünnt, die monomolekulare Menge Ätzkali, gelöst in möglichst wenig Wasser, hinzugegeben und nun in die eiskalte Lösung ein Gemisch aus gleichen Teilen Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) und Alkohol langsam eingegossen, wobei das Kaliumsalz der Dithiocarbazinsäure sich wieder ölig zu Boden setzt. Jetzt wird die berechnete Menge Halogenalkyl in Substanz oder in alkoholischer Lösung eingetragen und die Umsetzung durch kräftiges Schütteln der Flüssigkeit zu Ende geführt. Die mittels Wasser abzuscheidenden Ester fallen durchweg in guter Ausbeute an.

Die Ester zeigen als Hydrazinderivate noch deutlich basische Eigenschaften, bilden aber auch mit Alkalien Salze unter Umlagerung in die tautomere Hydrazonform



Bei längerem Liegen an der Luft fallen sie der Zersetzung anheim, doch sind sie im Exsiccator über Schwefelsäure oder im zugeschmolzenen Rohr lange Zeit haltbar.

Bemerkenswert ist, daß bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf dithiocarbazinsaures Kalium im Gegensatz zu den Erfahrungen bei analogen Salzen (vgl. die vorhergehende Abhandlung) die Bildung von Dialkylderivaten, d. h. Hydrazonen der Form $NH_2.N:C(SR)_2$ nicht beobachtet wurde.

Dithiocarbazinsäuremethylester, $NH_2.NH.CS_2.CH_3$, aus dithiocarbazinsaurem Kalium und Jodmethyl. Der Ester krystallisiert aus Benzol in farblosen, derben Prismen oder

Stäbchen, die bei 79° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther; in siedendem Alkohol zerfällt der Ester langsam.

0,1224 g gaben 24,78 ccm N bei 16,2° und 737 mm.
0,1623 g gaben 0,6186 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_6N_2S_2$:		Gefunden:
N	22,95	22,88 %
S	52,46	52,36 „ .

Der Äthylester wurde als gelbliches, nicht fest werdendes Öl erhalten.

Dithiocarbazinsäurebenzylester, $NH_2.NHCS_2CH_2.C_6H_5$, aus dithiocarbazinsaurem Kalium und Benzylchlorid. Die Umsetzung verläuft ziemlich träge. Zum Umkrystallisieren eignet sich nur Benzol, da der Ester in Alkohol beim Erwärmen partieller Zersetzung anheimfällt; man erhält glänzende, weiße Nädelchen vom Schmp. 125°; aus nicht zu konzentrierter Lösung bilden sich wasserklare, diamantglänzende, prismatische Nadeln, meist vierseitige Stäbchen. In Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich, löslich in Äther, leicht in Chloroform. Im geschlossenen Gefäß ist die Verbindung sehr lange haltbar.

0,1228 g gaben 15,8 ccm N bei 21° und 720 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2S_2$:		Gefunden:
N	14,14	14,13 % .

Dithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester, $NH_2.NH.CS_2.CH_2.C_6H_4.NO_2$, aus dithiocarbazinsaurem Kalium und p-Nitrobenzylchlorid. Im Vergleich zu den oben beschriebenen ist der Nitrobenzylester sehr beständiger Natur. Er läßt sich ohne wesentliche Verluste aus siedendem Alkohol umkrystallisieren und wird dabei in schwach gelblichen Nädelchen vom Schmp. 143° gewonnen. Aus siedendem Benzol fielen zunächst gelbe Krystalle an, die keinen einheitlichen Schmelzpunkt aufwiesen, als zweite und dritte Krystallisation schwach gelbliche Blättchen, die wieder den oben angegebenen Schmp. 143° besaßen. Löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwerer in Benzol und sehr wenig in Äther.

0,1071 g gaben 16,23 ccm N bei 12,7° und 736 mm.
0,1673 g gaben 0,3187 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_9O_2N_3S_2$:		Gefunden:
N	17,28	17,35 %
S	26,33	26,17 „ .

Da die durch weitere Alkylierung obiger Ester resultierenden Hydrazone

$$NH_2.N:C\begin{matrix}SR'\\SR''\end{matrix}$$

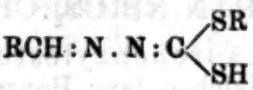
nicht in krystalliner Form gewonnen werden konnten, so nahmen wir aus dem eingangs angeführten Grunde von weiteren Versuchen nach dieser Richtung hin Abstand.

B. Alkylidendithiocarbazinsäureester, $R.CH:N.NH.CS_2.R'$.

Die Dithiocarbazinsäureester vereinigen sich mit Aldehyden meist außerordentlich leicht unter mehr oder minder deutlicher Wärmeentwicklung und Abscheidung von Wasser. Zweckmäßig läßt man die Kondensation in Alkohol sich vollziehen, indem man die äquimolekulare Mengen der Komponenten enthaltende Lösung zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, worauf das Kondensationsprodukt beim Erkalten der Flüssigkeit meist in fast reiner Form auskrystallisiert. Der Rest kann aus der Mutterlauge durch Wasser gefällt werden und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls rein. Die Gesamtausbeute ist durchwegs eine gute. Diese beständigen und durch vorzügliches Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Alkylidenverbindungen bilden sich so außerordentlich leicht und glatt, daß sie meist sogar in guter Ausbeute anfallen, wenn man alle Komponenten in der Reihenfolge Hydrazin, Ätzkali, Schwefelkohlenstoff, Halogenalkyl und Aldehyd in äquimolekularen Mengen in Alkohol zusammenbringt; man hat dabei nur der für die jeweilige Umsetzung erforderlichen Zeit und Temperatur, wie sie den bisherigen Mitteilungen zu entnehmen sind, einigermaßen Rechnung zu tragen, d. h. man läßt zunächst aus Hydrazin, Ätzkali und Schwefelkohlenstoff unter Kühlung das dithiocarbazinsaure Kali sich bilden, schüttelt dann bei ge-

wöhnlicher Temperatur mit dem betreffenden Halogenalkyl und erwärmt nach beendeter Alkylierung schließlich mit dem letzten Komponenten, dem Aldehyd, kurze Zeit auf dem Wasserbade.

Den Alkylidendithiocarbazinsäureestern ist, ihrer Konstitution entsprechend, die Fähigkeit zur Salzbildung mit Basen durch Umlagerung in die tautomere Form



erhalten geblieben. Wie bei den Dithiocarbazinsäureestern sind auch hier die Salze nur in Alkohol beständig. Ihre alkoholische Lösung ist schwach gelb, die der Nitrobenzylderivate dunkelgelb bis rotgelb, auch konnten von letzteren einige in Substanz gefaßt werden. Beim Schmelzen oder einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzen sich die neuen Ester langsam, wobei übelriechende, Schwefelwasserstoff- und mercaptanhaltige Gase entweichen. Durch den Eintritt des Aldehydrestes in die Molekel hat der Carbazinsäurekomplex ganz erheblich an Beständigkeit zugenommen, so daß selbst unter dem Einfluß von Mineralsäuren eine Aufspaltung nur langsam erfolgt.

Benzal-dithiocarbazinsäuremethylester,

$C_6H_5.CH:N.NH.CSS.CH_3$,

aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Benzaldehyd. Der Ester schießt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln mit einem Stich ins Gelbliche an, die bei 157,5° unter Zersetzung schmelzen; beim langsamen Abkühlen der alkoholischen Lösung bilden sich große, schön ausgebildete, glasglänzende Nadeln. In Alkohol und Benzol in der Wärme leicht löslich, auch in Chloroform, schwerer in Äther und sehr wenig in Petroläther. Die Lösungen in Alkohol und namentlich die in Benzol sind in der Wärme gelb, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Läßt man die Krystallisation des Esters in der Wärme erfolgen, d. h. durch langsames Abdunsten des Benzols auf dem Wasserbade, so wird ein Haufwerk gelblicher Krystalle abgeschieden, deren Schmelzpunkt jedoch der gleiche wie der der farblosen Produkte ist.

0,1517 g gaben 18,1 ccm N bei 16,5° und 731 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2S_2$:		Gefunden:
N	13,33	13,34 %.

Der Methylester läßt sich auch sehr gut nach der oben angegebenen Methode direkt aus Hydrazin, Ätzkali, Schwefelkohlenstoff, Jodmethyl und Benzaldehyd bereiten.

Benzal-dithiocarbazinsäure-benzylester,

$$C_6H_5.CH:N.NH.CS_2.CH_2.C_6H_5,$$

aus Dithiocarbazinsäurebenzylester und Benzaldehyd. Weiße, glänzende Nädelchen (aus Benzol) vom Schmp. 173,5°. Löslich in Chloroform und siedendem Benzol, schwerer in Alkohol, weniger leicht in Äther. Die heißen Lösungen sind gelb, die kalten fast farblos.

0,1456 g gaben 12,82 ccm N bei 21,5° und 737,5 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S_2$:		Gefunden:
N	9,79	9,72 %.

Benzal-dithiocarbazinsäure-p-nitrobenzylester,

$$C_6H_5.CH:N.NH.CS_2.\overset{1}{C}H_2.C_6H_4.\overset{4}{N}O_2,$$

aus Dithiocarbazinsäurenitrobenzylester und Benzaldehyd. Der Ester krystallisiert aus Eisessig, von dem in der Wärme größere Mengen aufgenommen werden, in langen, weißen, biegsamen Nadeln vom Schmp. 187°—188°. Schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Benzol und Äther, auch Chloroform vermag nur wenig aufzunehmen.

0,1172 g gaben 13,98 ccm N bei 22° und 735 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_3S_2$:		Gefunden:
N	12,69	12,99 %.

Anisaldithiocarbazinsäure-methylester,

$$CH_3O.\overset{1}{C}_6H_4.\overset{4}{C}H:N.NH.CS_2.CH_3,$$

aus Dithiocarbazinsäuremethylester und Anisaldehyd. Durchsichtige, farblose, strahlig verwachsene, spießige Krystalle oder Säulen (aus Alkohol), die bei 167° unter Blasenwerfen zu einem dunkelgelben Öl schmelzen. Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

0,1541 g gaben 15,6 ccm N bei 14° und 745 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2S_2$:		Gefunden:
N	11,67	11,68 %.

Die Lösungen in Benzol und Alkohol sind in der Wärme gelb, werden beim Abkühlen aber wieder farblos; die Erscheinung, welche hier noch markanter zutage tritt wie beim Benzal-

dithiocarbazinsäuremethylester, ließ zunächst vermuten, daß in der Wärme eine besondere Form existiere. Wir ließen deshalb die Krystallisation bei höherer Temperatur sich vollziehen, indem eine bei Siedetemperatur gesättigte Xylollösung in siedendes Wasser gestellt wurde, wobei dann tatsächlich aus der dunkelgiben Flüssigkeit hell kanariengelbe Krystalle zur Abscheidung kamen. Dieselben zeigten jedoch den gleichen Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial, auch war unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen, daß die Färbung keine ganz gleichmäßige war, sondern die Krystalle hier und da wolkig durchzog.

Herr Prof. Lenk, dahier, hatte die Güte, beide Präparate auf ihr optisches Verhalten zu prüfen und teilt uns darüber mit: „Sowohl die weißen wie die gelben Kryställchen zeigen schräg endende, schlanke Prismen von monoklinem Habitus. Licht- und Doppelbrechung erweisen sich als gleich; die Auslösung erfolgt bei beiden genau in einem Winkel von 40° zur Längsachse; demnach sind beide als identisch anzusehen."

Die Färbung scheint also dadurch bedingt zu sein, daß in der Wärme sich ein gewisser Teil der Substanz in ein gelbes Produkt umwandelt. Übrigens entfärbt sich eine Xylollösung, die kurze Zeit zum Sieden erhitzt war, beim Erkalten nicht mehr wie dies bei Benzollösungen der Fall ist, auch ist aus ersterer der Hydrazonester nicht mehr zurückzugewinnen, auf Zusatz von Petroläther wird vielmehr ein dunkelgelbes, zähflüssiges Öl gefällt. Die Versuche, das gelbe Umwandlungsprodukt in reiner Form zu fassen, sollen wieder aufgenommen werden.

m-Nitrobenzal-dithiocarbazinsäure-methylester,
$NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.CS_2.CH_3$,

aus Dithiocarbazinsäure-methylester und m-Nitrobenzaldehyd. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in schön diamantglänzenden, zitronengelben Nadeln, die bei 192°—193° unter Aufschäumen schmelzen. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol, auch ziemlich schwer in Chloroform, leichter in siedendem Benzol und Aceton.

0,1846 g gaben 20,1 ccm N bei 21° und 736 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_3S_2$:		Gefunden:
N	16,47	16,43 %.

Kaliumsalz, $C_9H_8O_2N_3S_2K$. Fügt man zur alkoholischen Lösung oder Suspension obigen Methylesters alkoholisches Kali, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb und erfüllt sich bald mit seidigen, goldgelben Nädelchen, die sich an der Luft unter Verwittern bald orange färben. In Wasser wird das Salz momentan zerlegt.

0,3217 g gaben 0,0944 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_3S_2K$:		Gefunden:
K	13,34	13,17 %.

m-Nitrobenzaldithiocarbazinsäureäthylester, $NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.CS_2C_2H_5$.

Da der Dithiocarbazinsäureäthylester, wie bereits angeführt, ein nicht weiter zu reinigendes Öl bildet, so haben wir das oben bezeichnete Kondensationsprodukt nach der direkten Methode (vgl. S. 62), ausgehend vom Hydrazinhydrat, dargestellt; die Methode wurde übrigens nicht nur hier, sondern auch bei den eben beschriebenen Alkylidenverbindungen durchweg mit gutem Erfolge benutzt. Der erhaltene Ester setzt sich aus Alkohol und Benzol in schwefelgelben Nädelchen ab, die bei 173° zu erweichen beginnen und bei 176° mit schwachem Blasenwerfen schmelzen; er verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie der Methylester.

0,1497 g gaben 21,67 ccm N bei 21° und 739 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N_3S_2$:		Gefunden:
N	15,61	15,97 %.

Das Kaliumsalz krystallisiert aus Alkohol in langen, seidigen, gold- bis orangegelben Nadeln, die in Wasser sofort zerfallen.

m-Nitrobenzaldithiocarbazinsäurebenzylester, $NO_2.C_6H_4.CH:N.NH.CS_2.CH_2.C_6H_5$,

aus Dithiocarbazinsäurebenzylester und m-Nitrobenzaldehyd. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 162°—163° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, löslich in Chloroform, siedendem Alkohol und Benzol, auch löslich in Äther, sehr schwer in Petroläther.

0,2058 g gaben 0,2896 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_3S_2$:		Gefunden:
S	19,32	19,33 %.

Auch der Benzylester bildet ein gut krystallisiertes Kaliumsalz, das aus Alkohol in schön kanariengelben, feinen Nadeln zur Abscheidung kommt.

Die eben beschriebenen Ester sollten nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie in den beiden stereoisomeren Formen

$$\begin{matrix} N{-}NH.CS_2.R \\ \| \\ C_6H_5.C.H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} N{-}NH.CS_2.R \\ \| \\ H.C.C_6H_5 \end{matrix}$$

existieren können, doch gelang es einstweilen bei keinem Derivat eine zweite Form zu entdecken. Leider konnten Umlagerungen im Schmelzfluß wegen der Zersetzlichkeit der Ester bei höherer Temperatur nicht angestellt werden.

C. Alkylidenhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester,

$$R.CH:N.N:C\genfrac{}{}{0pt}{}{SR'}{SR''}.$$

Zu diesen gemischten Doppelhydrazonen gelangt man auf dem früher bezeichneten Wege, indem man zur alkoholischen Lösung der Alkylidendithiocarbazinsäureester die äquimolekulare Menge 10prozent. alkoholischen Kalis fließen läßt, wobei sich häufig die oben erwähnten Kaliumsalze dieser Ester krystallinisch abscheiden, und nun die berechnete Menge Halogenalkyl hinzugibt. Die Alkylierung geht bei gewöhnlicher Temperatur ganz glatt vor sich. Die neuen Hydrazone sind häufig so labil, daß selbst bei Zimmertemperatur schon eine partielle Umlagerung Platz greift; um eine bestimmte Konfiguration zu erhalten, hat man deshalb bei der Alkylierung jede Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden. Bei der Formulierung ist auch hier das Alkyl des Alkylidendithiocarbazinsäureesters, von dem man bei dem Aufbau des Hydrazons ausgegangen, in die Synstellung gesetzt.

Benzalhydrazone des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters,

$$A.\quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH:N-N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad CH_3S.C.S.CH_2.C_6H_5 \end{array},$$

$$B.\quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH:N-N \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5.CH_2.S.C.SCH_3 \end{array}.$$

A aus Benzaldithiocarbazinsäuremethylester und Benzylchlorid. Das Benzylierungsprodukt enthielt beide Hydrazonformen, und zwar kamen aus Chloroform-Alkohol neben schwach gelblichen Nadeln durchsichtige, vierseitige Täfelchen zur Abscheidung, letztere in geringer Menge. Da beide Substanzen die gleiche Löslichkeit besitzen, so waren wir auf eine mechanische Trennung angewiesen, die sich übrigens ganz gut bewerkstelligen läßt, besonders wenn man etwas größere Krystalle züchtet. Die Nadeln schmelzen bei 95°—96°, wir müssen sie als Form B ansprechen, da sie aus den unten bezeichneten Komponenten ausschließlich entstehen; die Tafeln stellen die labilere Form A dar und schmelzen bereits bei 65°. Um von letzteren mehr zu bekommen, wurde B eine Stunde lang im Wasserbade im Schmelzfluß gehalten, darauf das Öl in Chloroform aufgenommen und mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt; bei langsamem Verdunsten des Chloroforms krystallisieren dann beide Isomere in den charakteristischen Formen nebeneinander aus, die Nadeln (B)

wieder in überwiegender Menge. Denselben Effekt erreicht man auch bei etwa einstündigem Kochen in Alkohol, doch fällt beim Erkalten der alkoholischen Lösung das Gemenge der Stereoisomeren so kleinkrystallinisch aus, daß eine Scheidung erst nach nochmaligem Umkrystallisieren in der oben angegebenen Weise möglich ist. A wird durch weiteres Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol vollkommen rein und einheitlich gewonnen und zeigt den oben angegebenen Schmp. 65°. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, bedeutend schwerer in Alkohol, kaum löslich in Petroläther.

0,1800 g gaben 14,72 ccm N bei 15° und 746 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2$:	Gefunden:
N 9,33	9,40 %.

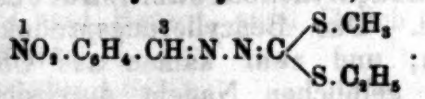
B aus Benzaldithiocarbazinsäurebenzylester und Jodmethyl. Hier entstehen, wie bereits bemerkt, ausschließlich die Nadeln vom Schmp. 95°—96°, die fast die gleiche Löslichkeit wie Form A aufweisen.

0,1624 g gaben 13,7 ccm N bei 21° und 735 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S_2$:	Gefunden:
N 9,33	9,32 %.

Das Benzal- sowohl wie das Anisalhydrazon des Dithiokohlensäuremethyl-äthylesters, deren Darstellung sowohl ausgehend von dem entsprechenden Dithiocarbazinsäuremethyl- wie äthylester in die Wege geleitet wurde, fielen als Öle an, die keine Neigung zum Krystallisieren zeigten, deshalb wandten wir uns den Nitrobenzalhydrazonen zu.

m-Nitrobenzalhydrazon des Dithiokohlensäuremethyläthylesters,



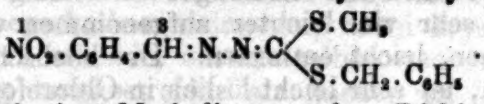
1. Methylierung des m-Nitrobenzaldithiocarbazinsäureäthylesters mittels Jodmethyl. Der entstandene Methyläthylester krystallisiert aus Chloroform-Alkohol in hellgelben Nädelchen vom Schmp. 96°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, auch etwas löslich in Petroläther.

0,1193 g gaben 15,9 ccm N bei 17,5° und 732 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_2N_3S_2$:	Gefunden:
N 14,81	14,85 %.

2. Bei der Äthylierung des m-Nitrobenzaldithiocarbazinsäuremethylesters mittels Bromäthyl entstand ein Hydrazon, das sich mit obigem identisch erwies; auch brachten Umlagerungsversuche uns das scheinbar außerordentlich labile Isomere nicht zu Gesicht.

m-Nitrobenzalhydrazon
des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters,



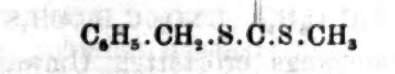
Sowohl bei der Methylierung des Dithiocarbazinsäurebenzylesters wie bei der Benzylierung des Dithiocarbazinsäuremethylesters entstanden trotz aller Vorsicht bei den Operationen immer Gemische zweier Isomeren. Läßt man das Rohprodukt langsam aus Chloroform-Alkohol auskrystallisieren, so werden beide Formen deutlich erkennbar, die eine — weit überwiegend — bildet hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 107° bis 108°, die andere wasserhelle, prismatische Säulen vom Schmp. 102°—103°, letztere in so geringer Menge, daß sie nicht einmal zu einer Analyse hinreichte. Die hellgelben Nädelchen lösen sich leicht in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther; Alkohol löst die Substanz erst bei Siedetemperatur in größerer Menge.

Analyse der Nadeln vom Schmp. 107°—108°.

0,1949 g gaben 20,43 ccm N bei 16° und 727 mm.

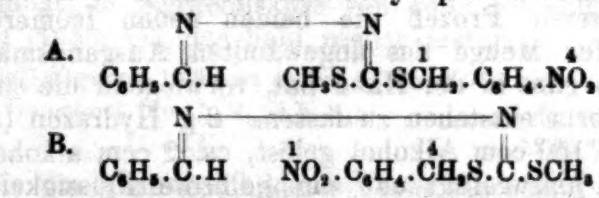
Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2$:	Gefunden:
N 12,17	11,84 %.

Wenn ein Analogieschluß gestattet ist, so sollte nach den Erfahrungen bei den entsprechenden Benzalhydrazonen des Dithiokohlensäuremethylbenzylesters der stabilen hochschmelzenden Form die Konfiguration



zukommen.

Benzalhydrazone
des Dithiokohlensäuremethyl-p-nitrobenzylesters,



A aus Benzaldithiokohlensäuremethylester und p-Nitrobenzylchlorid.

Das Reaktionsprodukt enthält wieder beide Formen des Hydrazons, die man durch fraktionierte Krystallisation aus Äther-Alkohol trennt. Als erste Fraktion erhält man ein nahezu einheitliches Reaktionsprodukt, farblose, prismatische Stäbchen vom Schmp. 101°, dann kommen neben dieser Form glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 87° zur Abscheidung, die sich im Laufe der Untersuchung als die Form B erwiesen.

Solange die Blättchen in geringer Form vorliegen, lassen sie sich durch Waschen des Gemenges mit wenig kaltem Äther, von dem sie sehr viel leichter aufgenommen werden als die derben Stäbchen, leicht entfernen. Die hochschmelzende Substanz, Form A, ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther, Alkohol, kaum löslich in Petroläther.

0,1266 g gaben 13,65 ccm N bei 17° und 732 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2$:		Gefunden:
N	12,17	12,05 %.

B. Die Methylierung des Dithiokohlensäure-p-nitrobenzylesters mittels Jodmethyl führte ausschließlich zu den eben erwähnten, glänzenden, weißen Blättchen, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Alkohol oder Benzol-Petroläther glatt bei 87° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht löslich in Äther, auch ziemlich leicht in siedendem Alkohol, schwer in Petroläther.

0,1425 g gaben 15,55 ccm N bei 19° und 736 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2$:		Gefunden:
N	12,17	12,14 %.

Sowohl in siedendem Alkohol wie im Schmelzfluß erfahren beide Isomere eine partielle Umlagerung; man erhält in jedem Falle ein Gemenge aus annähernd gleichen Teilen beider Formen.

C. $H.C.C_6H_5$ (N) — (N) $H_3CS.C.SCH_2.C_6H_4.NO_2$,

D. $H.C.C_6H_5$ (N) — (N) $NO_2.C_6H_4.CH_2S.C.SCH_3$.

Bei der eingangs erörterten Umwandlung in die beiden vorstehenden Formen kann man sowohl von dem Isomeren A wie von B ausgehen, und zwar liefert der unter dem Einfluß von Alkali einsetzende Prozeß die beiden neuen Isomeren annähernd in der Menge des angewandten Ausgangsmaterials, wobei man es ganz in der Hand hat, vorwiegend die eine oder die andere Form entstehen zu lassen. 2 g Hydrazon (A oder B) werden in 150 ccm Alkohol gelöst, ca. 2 ccm alkohol. Kali (10prozentig) hinzugefügt und die gelbrote Flüssigkeit noch etwa 20 Minuten lang bei 60°—70° erhalten. Größere Mengen Alkali und längeres Sieden der alkalisch-alkoholischen Lösung sind zu vermeiden, da das Hydrazon sonst eine partielle Spaltung unter Abgabe von Merkaptan erfährt und ein stark verunreinigtes Umlagerungsprodukt anfällt. Wird die alkalische Flüssigkeit nun mittels Essigsäure neutralisiert und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheidet sich im Verlauf von einigen Stunden eine gelbe Krystallmasse ab, die überwiegend aus Form C besteht. Behufs Trennung

und Reinigung löst man das Produkt in Chloroform, setzt das gleiche Volumen Alkohol hinzu und läßt das Solvens im geneigten Erlenmeyerkolben abdunsten; dabei krystallisiert dann Hydrazon C in schönen, citronengelben, sechsseitigen Tafeln aus, die häufig langgestreckt, als flache, an beiden Enden gleichmäßig zugespitzte Stäbe erscheinen. Die Substanz erweicht bei 153° und schmilzt glatt bei 154°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, weniger leicht in Äther, ziemlich schwer löslich in Alkohol und schwer in Petroläther.

0,1175 g gaben 12,8 ccm N bei 16° und 727 mm.
0,2029 g gaben 0,2771 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2$:		Gefunden:
N	12,17	12,15 %
S	18,55	18,77 „ .

Aus der Mutterlauge von C krystallisiert in meist ganz geringer Menge das Isomere D in farblosen, seidenglänzenden Nadeln aus, dagegen erhält man diese Form vorwiegend, wenn man bei der Umlagerung von A oder B das Alkali kurze Zeit einwirken läßt, d. h. das alkohol. Kali zu der siedenden alkoholischen Lösung gibt und die Flüssigkeit nur 1—2 Minuten weiter erwärmt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser bis zur Trübung und fügt Äther bis zur Klärung hinzu, worauf langsam die Abscheidung schwach gelblicher Nädelchen beginnt. Das so gewonnene Produkt besteht fast ausschließlich aus Hydrazon D. Aus Chloroform-Alkohol schießt es in langen, fast farblosen, seidigen Nadeln an, während man aus Benzol-Petroläther schöne, durchsichtige Säulen züchten kann. Diese Hydrazonform beginnt über 135° unter Gelbfärbung zu erweichen, schmilzt unscharf über 140° zusammen und erstarrt zum größten Teil sofort wieder zu einer gelben Krystallmasse, die nun bei 151°—152° zu einem klaren, gelben Öl schmilzt; in Schwefelsäure von 143° getaucht, schmilzt sie glatt zu einem Öl, das bald wieder erstarrt.

0,1007 g gaben 10,9 ccm N bei 14° und 733 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2N_3S_2$:		Gefunden:
N	12,17	12,25 % .

Wie das eben geschilderte Verhalten schon erkennen läßt, beginnt bei höherer Temperatur die Umlagerung in das gelbe Isomere C. Die Löslichkeit von D ist ähnlich der von C, doch wird es von Alkohol leichter aufgenommen. Eine Trennung der beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation mittels Chloroform-Alkohol oder Benzol-Petroläther führt nur dann zum Ziel, wenn in dem Gemisch eine Form in geringer Menge vorhanden; diese wird dann in den Mutterlaugen zurückgehalten. Für die Reindarstellung der beiden Formen sind deshalb die genannten Solventien durchaus geeignet.

Umlagerungen. 1. Bei höherer Temperatur: Wie schon oben erwähnt, findet beim Schmelzen von D eine Umwandlung in C statt; der Prozeß vollzieht sich jedoch nicht so schnell, wie die Erscheinungen im Schmelzröhrchen andeuten. Die Versuche ergaben vielmehr, daß erst nach halbstündigem Erhitzen auf 150°—160° sich ein Gleichgewicht im Schmelzfluß eingestellt hat, indem die Form D ihrer Menge nach ganz zurücktritt. Auch bei längerem Sieden in Alkohol bildet sich ein Gemenge, in dem C überwiegt. Bei höherer Temperatur erweist sich also die gelbe Form C als die stabilere.

2. Durch katalytische Wirkung chemischer Agentien: Löst man Hydrazon C in siedendem Alkohol und fügt zu der heißen Lösung einige Tropfen konz. Salzsäure, so hellt sich die gelbe Flüssigkeit auf und beim Erkalten schießen farblose Nadeln an, die das Isomere D in reiner Form darstellen. Salzsäure lagert also glatt C in D um.

Umgekehrt wird D in C unter dem Einfluß von Alkali umgewandelt, allerdings verläuft dieser Prozeß nicht so schnell und glatt wie der vorige, es bedarf immerhin eines viertelstündigen Erwärmens der mit einigen Tropfen alkohol. Kali versetzten alkoholischen Lösung von D auf ca. 70° — Sieden ist zu vermeiden —, bis die Umwandlung in C einigermaßen zu Ende geführt (Alkohol allein bewirkt unter diesen Bedingungen eine Umlagerung in merklichem Betrage nicht).

Auf den vorbezeichneten Wegen ist man jetzt in der Lage, sich die vier Isomeren in reiner Form und in beliebigen Mengen zu verschaffen.

Herr Prof. Lenk, dahier, hatte die Güte, uns über die Krystallformen der vier Stereoisomeren folgende Mitteilungen zu machen, für die wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

A. Schlanke Prismen von monoklinem Charakter, anscheinend bestehend aus Klinopinakoid und Prismenfläche; an den Enden schräg liegende Basis und Orthodomen. Die deutlich wahrnehmbare Auslöschung auf der Symmetrieebene beträgt nur 2°—4°.

B. Dünne, spröde, rhombische oder monokline Blättchen.

C. Citronengelbe, rhombische Täfelchen, anscheinend bestehend aus Basis und Prismenfläche; an den spitzen Enden auch pyramidale, bzw. domatische Flächen zeigend.

D. Anscheinend monokline Kryställchen mit Klinopinakoid und Prismenfläche, an den Enden meist noch eine ziemlich schief liegende Basis. Auslöschungsschiefe auf der Symmetrieebene ca. 40°. —

Die Versuche sollen noch auf andere gemischte Dihydrazone ausgedehnt werden.